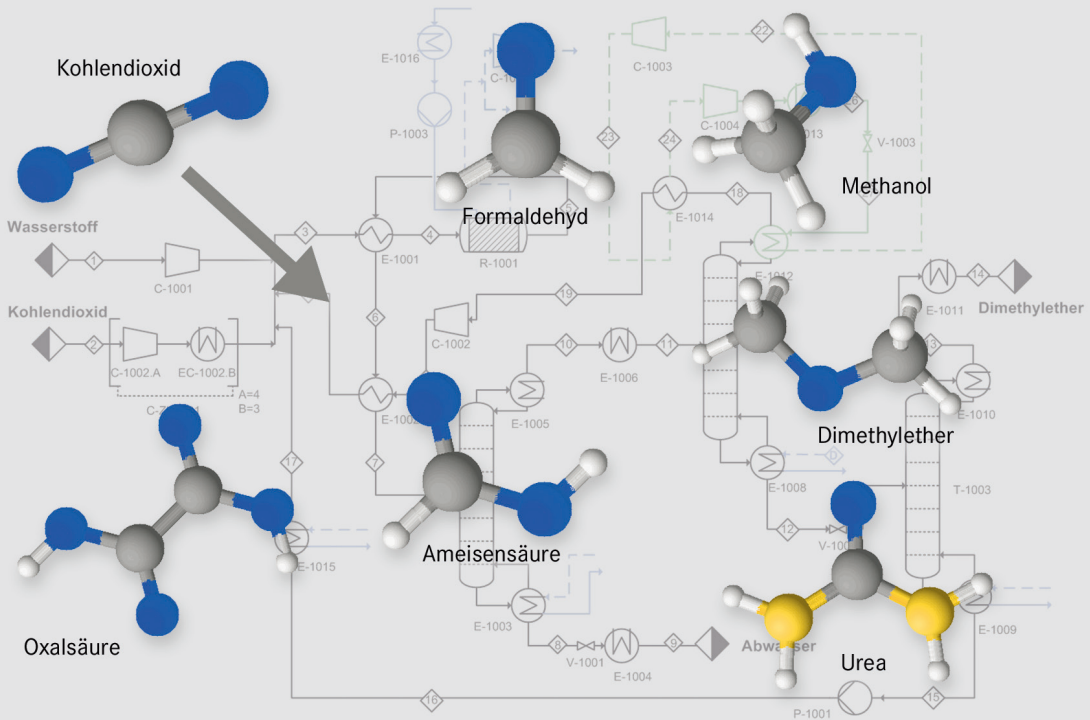


Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie

Alexander Otto



Energie & Umwelt /
Energy & Environment
Band / Volume 268
ISBN 978-3-95806-064-7

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energie- und Klimaforschung
Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3)

Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie

Alexander Otto

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 268

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-064-7

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber
und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
 Zentralbibliothek, Verlag
 52425 Jülich
 Tel.: +49 2461 61-5368
 Fax: +49 2461 61-6103
 E-Mail: zb-publikation@fz-juelich.de
 www.fz-juelich.de/zb

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment, Band / Volume 268

D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2015)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-95806-064-7

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)
unter www.fz-juelich.de/zb/openaccess.

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie

von Alexander Otto

Kurzfassung

Die Nutzung von Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie stellt eine Alternative zur, in Deutschland gesellschaftlich umstrittenen und gesetzlich limitierten, geologischen Speicherung dar. Wissenschaftliche Publikationen über CO₂-Nutzungsreaktionen beschäftigen sich in der Regel ausschließlich mit der Durchführbarkeit der Synthese, ohne das CO₂-Reduktionspotential sowie die wirtschaftliche Umsetzbarkeit gegenüber entsprechenden konventionellen Herstellungsverfahren zu betrachten.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin CO₂-Nutzungsreaktionen zu identifizieren, die das Potential aufweisen zur Reduktion von CO₂-Emissionen beizutragen und deren großtechnische Umsetzung, CO₂-Bilanz und Wirtschaftlichkeit gegenüber dem konventionellen Prozess zu bewerten. Um dies zu erreichen wurden 123 CO₂-basierte Synthesen aus der Literatur erfasst und anhand von eigens definierten Kriterien, die sowohl das mengenmäßige Potential zur Reduktion von CO₂, als auch das mögliche wirtschaftliche Interesse an diesen Reaktionen berücksichtigen, bewertet. Neben der Einordnung der betrachteten Reaktionen konnte durch die Bewertung ein CO₂-Vermeidungspotential der betrachteten 123 Reaktionen in Höhe von 1,33 % der Treibhausgas-Emissionen der Europäischen Union ermittelt werden.

Für die Chemikalien Ameisensäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Methanol, Harnstoff und Dimethylether, die die Auswahlkriterien am ehesten erfüllt haben, erfolgte ein direkter Vergleich des potentiellen CO₂-basierten mit dem konventionellen Verfahren. Mittels Literaturdaten, Prozessentwürfen und -simulationen konnte gezeigt werden, dass die Herstellung von Methanol mit 1,43 kg_{CO₂}/kg_{MeOH} und Dimethylether mit 2,17 kg_{CO₂}/kg_{DME} die höchste CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Verfahren erreicht. Voraussetzung ist jedoch, dass der für die Reaktionen benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird. Die CO₂-basierten Herstellungsverfahren von Methanol und Dimethylether können somit bei vollständiger Substitution der konventionellen Prozesse innerhalb der Europäischen Union (EU) zu einer Reduktion von 0,059 % der Treibhausgas-Emissionen der EU beitragen.

Für die CO₂-basierten Prozesse zu Herstellung von Methanol und Dimethylether konnte anschließend gezeigt werden, dass die Herstellkosten des CO₂-basierten Prozesses um das 3,3-fache beziehungsweise um 2,3-fache höher sind als beim entsprechenden konventionellen Prozess. Daraus resultieren CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 540 €/t_{CO₂} bei der CO₂-basierten Herstellung von Methanol und 440 €/t_{CO₂} bei Dimethylether, die 90 beziehungsweise 73-mal höher sind als bei der geologischen Speicherung von CO₂ in Aquiferen. Sinken hingegen die angesetzten Kosten des benötigten Wasserstoffes von den 5,22 auf 1,22 beziehungsweise 1,76 €/kg_{H₂} entstehen keine Vermeidungskosten bei der Nutzung von CO₂ als Rohstoff für die Synthese von Methanol und Dimethylether.

Chemical, Procedural and Economical Evaluation of Carbon Dioxide as Feedstock in the Chemical Industry

by Alexander Otto

Abstract

The utilisation of CO₂ as feedstock in the chemical industry represents an alternative to the geological storage, which is legally limited and socially debated. Generally, scientific publications about the utilisation of CO₂ in chemical reactions typically address the feasibility of the syntheses without paying attention to the CO₂ reduction potential or the economy in contrast to the conventional process of production.

The aim of this doctoral thesis is to identify chemical reactions with CO₂ as feedstock, which have the potential to reduce CO₂ emissions. These reactions are evaluated concerning the industrial realization, CO₂ balance and economy compared to the conventional processes. To achieve this, 123 reactions from the literature were collected and evaluated with the help of selection criteria developed specifically for this application. The criteria consider both, the quantitative potential to reduce CO₂ and possible economical interests in these reactions. Additional to the process of the evaluation of the reactions, a CO₂ reduction potential of 1.33 % of the greenhouse gas emissions within the European Union could be calculated.

For the chemicals formic acid, oxalic acid, formaldehyde, methanol, urea and dimethyl ether, which most fully satisfy the selection criteria, a direct comparison of the CO₂ based process with the conventional process is performed. By literature data, process designs, and simulations, it has been shown that the highest reductions of CO₂ emissions can be achieved for methanol with 1.43 kg_{CO2}/kg_{MeOH} and dimethyl ether with 2.17 kg_{CO2}/kg_{DME}, but only with the assumption that the necessary hydrogen for the CO₂ based reaction is produced by electrolysis operated with renewable energy. Overall, the CO₂ based production processes of methanol and dimethyl ether could reduce 0.059 % of the greenhouse gas emissions of the European Union (EU) if all conventional processes are substituted in the EU.

Finally, for the CO₂ based processes of methanol and dimethyl ether it could be shown that the manufacturing costs are 3.3 or 2.9 times higher than for the corresponding conventional processes. The result of this are CO₂ abatement costs of 540 €/t_{CO2} for the CO₂ based production of methanol and 440 €/t_{CO2} for dimethyl ether. These abatement costs are respectively 90 and 73 times higher than for the geological storage of CO₂. For the case, that the production costs for the necessary hydrogen decrease from 5.22 to 1.22 or 1.76 €/kg_{H2} no abatement costs are necessary.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung und Vorgehensweise	5
3	Kohlendioxid als Rohstoff	7
3.1	Stand der industriellen Nutzung von CO ₂ für organische Produkte	7
3.1.1	Harnstoff.....	8
3.1.2	Methanol.....	8
3.1.3	Salicylsäure	9
3.1.4	Organische Carbonate und Bisphenol-A-Polycarbonat	9
3.1.5	Polypropylencarbonat	10
3.2	Reaktivität von Kohlendioxid	10
3.3	Aktivierung von CO ₂ durch Metalle	12
3.4	Hauptgruppenmetall-katalysierte Reaktionen.....	13
3.5	Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen.....	15
3.5.1	Oxidative Kupplung.....	15
3.5.2	Insertion von CO ₂ in Metall-Elementbindungen.....	17
3.6	Reaktion mit Stickstoffverbindungen	21
3.7	Oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen	22
3.8	Zusammenfassung der möglichen Reaktionen über CO ₂	23
4	Spezifische CO ₂ -Emissionen von Betriebsmitteln und Rohstoffen	25
4.1	Betriebsmittel.....	25
4.1.1	Elektrischer Strom aus dem deutschen Strommix.....	25
4.1.2	Elektrischer Strom aus erneuerbaren Energien	27
4.1.3	Erdgasbefeuerter Dampferzeuger.....	27
4.1.3.1	Wirkungsgrad und spezifische CO ₂ -Emissionen des Erdgasbrenners	29
4.1.3.2	Einfluss der Betriebsparameter auf die CO ₂ -Emissionen	34
4.1.3.3	Allgemeiner Emissionsfaktor für die Wärmebereitstellung	36
4.2	Rohstoffe	37
4.2.1	Wasserstoffherstellung über Dampfreformierung von Erdgas	37
4.2.2	Wasserstoffherstellung über alkalische Elektrolyse.....	39
4.2.3	Kohlendioxid	40
4.2.3.1	Kohlendioxid aus fossilen Kraftwerksprozessen	41
4.2.3.2	Kohlendioxid aus der Ammoniak-Synthese.....	43

4.2.3.3	Abtrennung von CO ₂ aus der Umgebungsluft.....	46
4.3	Zusammenfassung.....	47
5	Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsanalyse	49
5.1	Investitionssumme	49
5.1.1	Bestimmung des Größenparameters Z für Anlagenbauteile	54
5.2	Herstellkosten	59
5.3	Herstellkosten abhängig von Zertifikatspreis und CO ₂ -Vermeidungskosten.....	63
5.3.1	CO ₂ -Vermeidungskosten verschiedener Reduktionsoptionen	64
6	Vorauswahl CO ₂ -basierter Reaktionen	67
6.1	Bewertungskriterien.....	67
6.1.1	Bulkchemikalien	67
6.1.2	Feinchemikalien	69
	Erfassung von Reaktionen und	71
6.2	Unterteilung in Bulk- und Feinchemikalien.....	71
6.3	Bewertung der Bulkchemikalien	74
6.3.1	Bewertungsergebnis für die Bulkchemikalien	78
6.4	Bewertung der Feinchemikalien	79
6.4.1	Bewertungsergebnis für die Feinchemikalien	82
6.5	Diskussion der Vorauswahl CO ₂ -basierter Reaktionen	84
7	Vergleich der konventionellen und CO ₂ -basierten Prozesse.....	89
7.1	Berechnungsgrundlagen und Simulationswerkzeug	89
7.1.1	Aspen Plus.....	90
7.1.2	Entwicklung der Verfahrensführung der CO ₂ -basierten Prozesse.....	90
7.1.3	Randbedingungen für die Prozesssimulationen.....	91
7.2	Ameisensäure	94
7.2.1	CO ₂ -basierte Synthese.....	95
7.2.2	Bewertung des Potentials der CO ₂ -basierten Synthese.....	99
7.3	Oxalsäure.....	101
7.3.1	CO ₂ -basierte Synthese.....	101
7.3.2	Bewertung des Potentials der CO ₂ -basierten Synthese.....	103
7.4	Formaldehyd	105
7.4.1	CO ₂ -basierte Synthese.....	107
7.4.2	Bewertung des Potentials der CO ₂ -basierten Synthese.....	108

7.5	Methanol.....	109
7.5.1	CO ₂ -basierte Synthese	109
7.5.2	Bewertung des Potentials der CO ₂ -basierten Synthese	110
7.5.3	Analyse des konventionellen Prozesses	111
7.5.4	Energiebedarf und CO ₂ -Emissionen des konventionellen Prozesses.....	113
7.5.5	Entwurf und Simulation des CO ₂ -basierten Methanol-Prozesses	114
7.5.6	Parametervariation des CO ₂ -basierten Prozesses	117
7.5.7	CO ₂ -Emissionen des CO ₂ -basierten Prozesses	120
7.5.8	Vergleich und Bewertung der Prozesse	122
7.6	Harnstoff.....	123
7.6.1	Analyse des Stamicarbon CO ₂ -Stripping Prozesses	124
7.6.2	Energie und CO ₂ -Emissionen der Harnstoffsynthese.....	126
7.6.3	Simulation der Ammoniak-Herstellung aus regenerativem Wasserstoff ...	127
7.6.3.1	Energiebedarf und CO ₂ -Emissionen	130
7.6.4	Bewertung der Harnstoffsynthese.....	132
7.7	Dimethylether	134
7.7.1	CO ₂ -basierte Synthese	134
7.7.2	Bewertung des Potentials der CO ₂ -basierten Synthese	135
7.7.3	Simulation des konventionellen Prozesses	136
7.7.4	Energiebedarf und CO ₂ -Emissionen des konventionellen Prozesses.....	139
7.7.5	Entwurf und Simulation des CO ₂ -basierten Dimethylether-Prozesses.....	140
7.7.6	Parametervariation des CO ₂ -basierten Prozesses	145
7.7.7	Energiebedarf und CO ₂ -Emissionen des CO ₂ -basierten Prozesses.....	148
7.7.8	Vergleich und Bewertung der Prozesse	150
7.8	Diskussion des Vergleiches der konventionellen und CO ₂ -basierten Prozesse	151
8	Wirtschaftlichkeitsanalyse der Prozesse	157
8.1	Methanol.....	157
8.1.1	Investitionssumme und Herstellkosten des MegaMethanol Konzeptes	157
8.1.2	Investitionssumme des CO ₂ -basierten Prozesses.....	158
8.1.3	Herstellkosten des CO ₂ -basierten Prozesses	160
8.1.4	Einfluss des CO ₂ -Zertifikatspreises auf die Herstellkosten	161
8.1.5	CO ₂ -Vermeidungskosten	162
8.2	Dimethylether	164

8.2.1	Investitionssumme des konventionellen Prozesses	164
8.2.2	Investitionssumme des CO ₂ -basierten Prozesses	165
8.2.3	Herstellkosten von Dimethylether	166
8.2.4	Einfluss des CO ₂ -Zertifikatspreises auf die Herstellkosten	168
8.2.5	CO ₂ -Vermeidungskosten	169
8.3	Diskussion der Wirtschaftlichkeitsanalyse	171
9	Diskussion	175
10	Zusammenfassung	179
11	Literatur	185
12	Anhang	197
12.1	Verzeichnis der Abbildungen	198
12.2	Verzeichnis der Tabellen	201
12.3	Verzeichnis der Abkürzungen, Symbole und Indices	205
12.4	Auflistung der betrachteten Stoffe und Reaktionen	209
12.5	Daten für die Bewertung der Feinchemikalien	253
12.6	Auslegung und Simulation einer Kompressionskältemaschine	257
12.7	Zusatzinformationen zur Simulationssoftware Aspen Plus	260
12.7.1	Auswahl des thermodynamischen Modells	260
12.7.2	Aspen Plus Daten-Regressions-System	262
12.7.3	RadFrac-Modell in Aspen Plus	264
12.8	Detaillierte Aufstellung der Bauteilkosten	265

1 Einleitung

Das weltweite Wirtschafts- und Bevölkerungswachstum ist eng verbunden mit einem kontinuierlichen Anstieg des Primärenergiebedarfs. Im Zeitraum von 1980 bis 2010 stieg der weltweite Energiebedarf um 76 % von 7,2 auf 12,7 Milliarden Tonnen Öläquivalent [1, S. 272]. Dies ist einhergehend mit einem Bevölkerungswachstum von jährlich 1,5 % und einem durchschnittlich steigenden weltweiten Bruttoinlandsprodukt von 3,2 % pro Jahr [2, S. 64-68]. Um den Primärenergiebedarf zu decken, werden wie im Jahr 2010 zu 81 % vorwiegend fossile Rohstoffe wie Öl, Kohle und Gas verbrannt [1, S. 51], deren Verbrennungsprodukt Kohlendioxid (CO₂) beinhaltet. 1980 wurden rund 17 Milliarden Tonnen CO₂ bei der Deckung des weltweiten Energiebedarfs in die Atmosphäre emittiert. Bis 2010 stiegen die energiebedingten Emissionen auf 30,2 Milliarden Tonnen CO₂ an. Dies entsprach etwa 62 % der gesamten anthropogenen Treibhausgase, bezogen auf das CO₂-Äquivalent [1, S. 246, 2, S. 96]. Nach Studien des „Intergovernmental Panel on Climate Change“ ist CO₂ neben Methan das Treibhausgas mit dem stärksten Einfluss auf das Klima und verantwortlich für den Anstieg der mittleren Erdoberflächentemperatur, was zu einer Veränderung des Weltklimas führt. Im Zeitraum von 1850 bis 2012 stieg die mittlere kombinierte Land- und Meerestemperatur um 0,89 °C. Dies war verbunden mit einem gleichzeitigen CO₂-Anstieg um 40 % auf 391 ppm in der Atmosphäre [3, S. 3-9]. Nach einer Studie der britischen Regierung von 2007 wird ohne drastische Reduzierung der CO₂-Emissionen Ende dieses Jahrhunderts die globale Durchschnittstemperatur um 5 °C ansteigen. Um die Folgen des Klimawandels zu beseitigen, wird mit wirtschaftlichen Ausgaben von 5 bis 20 % des weltweiten Bruttoinlandsproduktes gerechnet [4]. Daher ergibt sich auch ein wirtschaftliches Interesse die CO₂-Emissionen zu reduzieren.

Die International Energy Agency (IEA) stellt im World Energy Outlook 2012 [1] Szenarien vor, mit denen die zukünftigen Trends des weltweiten Energiebedarfs und der damit verbundene Kohlendioxidausstoß mit und ohne CO₂-Reduzierungsmaßnahmen abgeschätzt werden können. Zu den Szenarien zählen das:

- **„New Policies Scenario“**, welches berücksichtigt, dass die derzeit bereits existierenden politischen Verpflichtungen verschiedener Staaten bezüglich der Energie- und Klimaziele umgesetzt werden. In diesem Szenario wird davon ausgegangen, dass die CO₂-Emissionen bis zum Jahr 2035 auf 37 Milliarden Tonnen pro Jahr ansteigen.
- **„450 Scenario“**, welches einen Weg aufzeigt, wie der zukünftige Anstieg der weltweiten Durchschnittstemperatur um 2 °C im Vergleich zum vorindustriellen Niveau begrenzt werden kann. Dieses Ziel entspricht einem maximal zulässigen Wert von 450 ppm an Kohlendioxidäquivalent in der Atmosphäre. Dies soll erreicht werden, indem bis zum Jahr 2035 die CO₂-Emissionen auf 22 Milliarden Tonnen pro Jahr durch verschiedene Maßnahmen gesenkt werden.

Abb. 1 zeigt die Maßnahmen sowie deren Beiträge, die im „450 Szenario“ bis zum Jahr 2035 zur Reduzierung von 15 Milliarden Tonnen an CO₂-Emissionen gegenüber dem

„New Policies Scenario“ führen sollen. Der Großteil der Reduktion von CO₂-Emissionen soll durch Elektrizitätseinsparung, Wirkungsgraderhöhung bei Kraftwerken, Steigerung der Endenergieeffizienz sowie den Ausbau von erneuerbaren Energien und Kernenergie erreicht werden [1, S. 241-265].

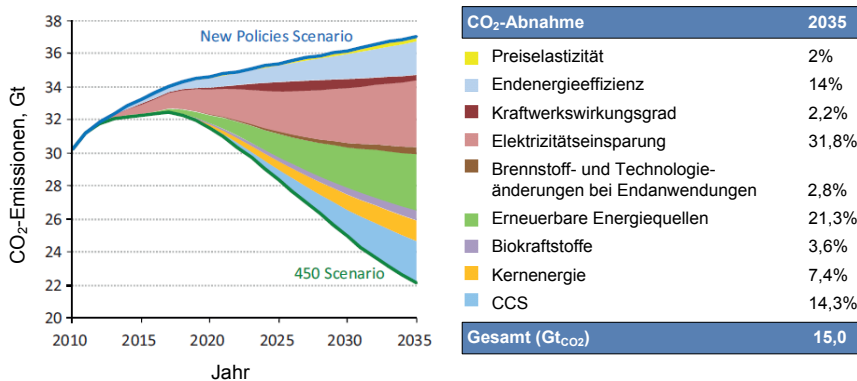


Abb. 1: Abnahme der globalen energieverbundenen CO₂-Emissionen im „450 Szenario“ in Relation zum „New Policies Szenario“ [1, S. 253]. CCS = Carbon Capture and Storage

Nach dem „450 Szenario“ wird auch in Zukunft ein Drittel des weltweiten Elektrizitätsbedarfs (10487 TWh) durch fossile Kraftwerksprozesse gedeckt. Bis zum Jahr 2035 sollen davon rund 3640 TWh durch fossile Kraftwerke bereitgestellt werden, bei denen das entstehende CO₂ separiert und durch geologische Speicherung von der Atmosphäre ferngehalten wird. Dies wird auch als „Carbon Capture and Storage“ (CCS) [5] bezeichnet. CCS soll im Jahr 2035 zu einer Reduzierung der CO₂-Emissionen um 14,3 % bzw. 2,1 Milliarden Tonnen gegenüber dem „New Policies Szenario“ [1, S. 182; 251] führen. In der „Technology Roadmap - Carbon Capture and Storage“ der International Energy Agency [6] sollen sich die CCS-Technologien in Zukunft nicht nur auf Stromerzeugung beschränken. Bis 2050 sollen auch zwischen 25 % und 40 % der weltweiten Stahl-, Zement- und Chemieanlagen mit CCS ausgestattet werden. Von 2015 bis 2050 ergibt sich daraus eine kumulierte Menge von ungefähr 120 Milliarden Tonnen CO₂, die sowohl aus der Stromerzeugung als auch aus der Industrie stammen und in geologischen Formationen gespeichert werden müssen. Ein genereller Nachteil der geologischen Speicherung besteht in den zusätzlichen Kosten und dem zusätzlichen Energieaufwand. Der zusätzliche Energieaufwand resultiert daraus, dass das CO₂, welches nach der Abtrennung meist atmosphärisch vorliegt, für die Speicherung auf mindestens 100 bar komprimiert und zu den Lagerstätten transportiert werden muss [5, S. 527-540]. Hinzu kommt, dass die geologische Speicherung von CO₂ in Deutschland umstritten und derzeit gesetzlich auf vorerst 4 Millionen Tonnen pro Jahr beschränkt ist [7].

Als Alternative zur geologischen Speicherung kann das abgetrennte CO₂ als Rohstoff für die chemische Industrie genutzt werden. Dieses Prinzip ist auch unter dem Begriff

„Carbon Capture and Utilisation“ (CCU) bekannt. Durch die Nutzung erhält das Abfallprodukt eine Wertsteigerung und Kosten sowie Energieaufwand der Speicherung entfallen. Obwohl CO_2 als Verbrennungsprodukt mit einer Standardbildungsenthalpie von $-393,51 \text{ kJ/mol}$ unreaktiv ist, kann es mit hochreaktiven Reaktionspartnern wie z.B. Wasserstoff zu nützlichen Produkten umgesetzt werden.

Die Konvertierung von Kohlendioxid in höherwertige Produkte kann chemisch, elektrochemisch, biochemisch oder photochemisch erfolgen (Abb. 2). Abhängig von der Natur des Umwandlungsprozesses erfolgt die Zufuhr der benötigten Energie thermisch, elektrisch, chemisch oder durch Licht. Neben der Darstellung von stofflichen Produkten kann die Konvertierung von CO_2 , z.B. zu Methan, auch als Energiespeicher für erneuerbare Energien angewandt werden. Dies stellt eine Option der sogenannten „Power-to-Gas“-Verfahren dar.

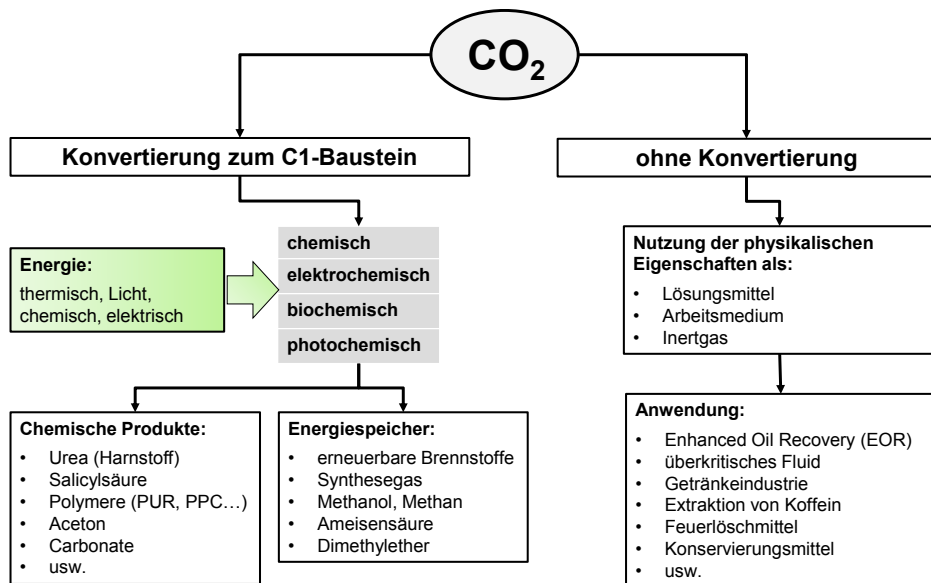


Abb. 2: Mögliche Pfade zur Nutzung von CO_2 , mit und ohne Konvertierung.

Dass die Nutzung von CO_2 bereits in der chemischen Industrie präsent ist zeigt, dass bereits heute etwa 130 Millionen Tonnen CO_2 pro Jahr als Rohstoff verwendet werden. Resultat der Nutzung sind hochwertige Produkte wie Harnstoff, Methanol, Salicylsäure, anorganische und organische Carbonate sowie Polycarbonate [8, 9, 10, 11]. Die DECHEMA schätzt in einem Diskussionspapier [12, S. 16] das weltweite Substitutionspotential für Polymere und Basischemikalien auf 178 Millionen Tonnen pro Jahr und ein mindestens zehnfaches Mengenpotential für die Umsetzung von CO_2 zu Kraftstoffen. Neben der Verwendung von CO_2 als Rohstoff für Synthesen wird dieses auch bereits, wie in Abb. 2 gezeigt, technisch genutzt. So wurden im Jahr 2008 etwa 80 Millionen Tonnen CO_2 unter anderem für *Enhanced Oil Recovery* (EOR), die Getränkeindustrie, als Löschmittel und für die Entkoffeinierung von Kaffee verwendet [13].

Neben einer alternativen CO₂-Reduktionsoption kann die chemische Nutzung von Kohlendioxid auch für die chemische Industrie die Möglichkeit bieten, unabhängiger von fossilen Rohstoffen als Kohlenstoffquelle zu werden. Allein im Jahr 2012 benötigte die chemische Industrie eine Milliarde Tonnen Öläquivalent an Energie, wovon 0,64 Milliarden Tonnen als Rohstoff eingesetzt wurden [14, S. 6]. Dies kann sogar für die chemische Industrie von wirtschaftlichem Vorteil sein, wenn zukünftig aufgrund steigender CO₂-Zertifikatspreise die Annahme von CO₂ vergütet wird.

In der Literatur existieren zahlreiche Reaktionen, bei denen CO₂ als Rohstoff eingesetzt wird. Diese reichen von Bulkchemikalien mit großem Absatzmarkt wie Methanol, bis hin zu zahlreichen Feinchemikalien und Polymeren. In der Regel beschäftigen sich die Veröffentlichungen ausschließlich mit der Durchführbarkeit der Reaktion, ohne das Potential dieser Reaktionen bezüglich des CO₂-Reduktionspotentials gegenüber dem konventionellen Prozess sowie die technische Machbarkeit oder die Wirtschaftlichkeit zu betrachten. Derzeit bestehen in der Literatur noch Lücken bei systematischen Untersuchungen, die potentiell Produkte und Prozesse auf CO₂-Basis bezüglich des zukünftigen Potentials der industriellen Durchführbarkeit, der Klimarelevanz und der Wirtschaftlichkeit bewerten. Diese Arbeit soll dazu beitragen diese Lücken zu schließen, indem geeignete CO₂-Nutzungsreaktionen identifiziert sowie anschließend analysiert und bewertet werden.

2 Zielsetzung und Vorgehensweise

Ziel dieser Arbeit ist es, CO₂-Nutzungsreaktionen aus der Literatur zu identifizieren, die das Potential aufweisen zur Reduktion von CO₂ beizutragen sowie deren Wirtschaftlichkeit zu bewerten. Der Fokus liegt dabei auf der chemischen Umsetzung von CO₂ zu organischen Produkten, durch die konventionell hergestellte Verbindungen substituiert werden können.

Aus der Zielsetzung ergibt sich die in Abb. 3 dargestellte Struktur dieser Arbeit.

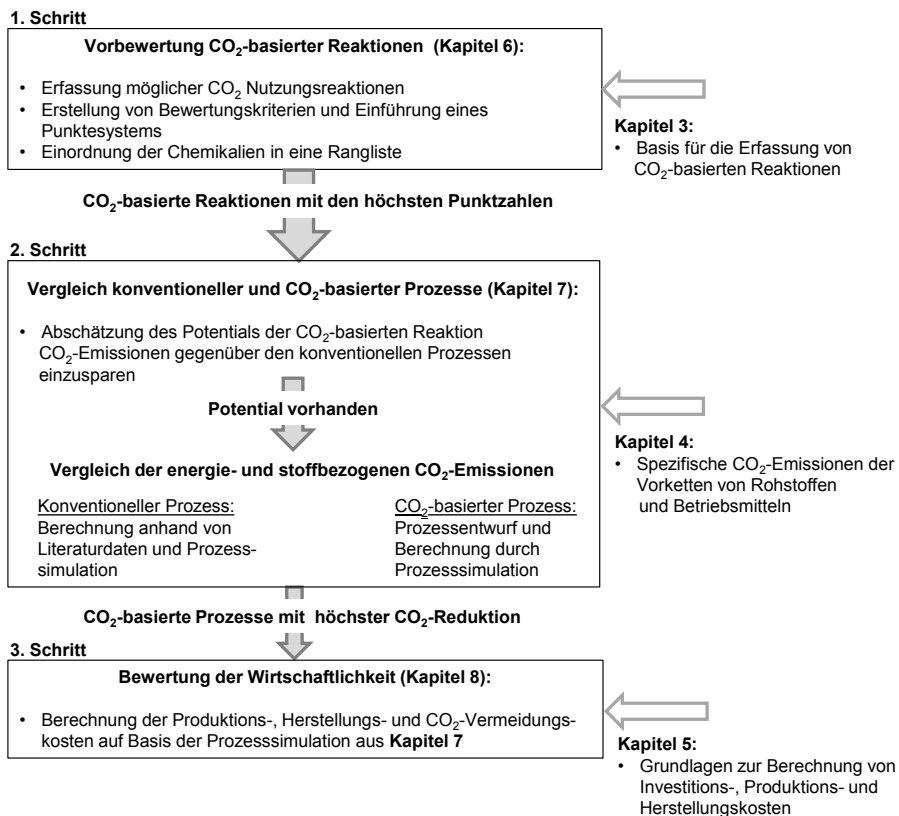


Abb. 3: Struktur der Vorgehensweise in dieser Arbeit.

In Kapitel 3 werden die möglichen Reaktionen, die CO₂ mit verschiedenen Reaktionspartnern eingehen kann, beschrieben. Auf Basis dieses Kapitels erfolgt in einem ersten Schritt eine Erfassung von Reaktionen, die in Kapitel 6 vorbewertet werden. Die Vorbewertung in Kapitel 6 erfolgt mittels eigens definierter Auswahlkriterien, die sowohl das mengenmäßige Potential zur Reduktion von CO₂, als auch das wirtschaftliche Interesse an den Reaktionen berücksichtigen. Mittels eines dafür entwickelten Punktesystems wird eine Rangordnung erstellt, die darstellt, welche der CO₂-basierten Reaktionen beziehungsweise Produkte am ehesten die Auswahlkriterien erfüllen.

Die CO₂-basierten Reaktionen mit den höchsten Punktzahlen aus der Vorbewertung werden in Kapitel 7 in einem zweiten Schritt mit den konventionellen Herstellungsverfahren des Produktes verglichen. Der Vergleich erfolgt auf Basis der energiebezogenen CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung des Produktes sowie der Bereitstellung der Betriebsmittel und Rohstoffe anfallen. Dieser Vergleich ist nötig, da der neue potentielle CO₂-basierte Prozess zur CO₂-Reduktion beitragen kann, wenn die Netto-CO₂-Emissionen geringer ausfallen als die CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses.

Zum Vergleich der Herstellungsverfahren wird zuerst abgeschätzt, ob die CO₂-basierten Reaktionen generell das Potential aufweisen, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Dazu werden Parameter wie Reaktionsdrücke, Reaktionstemperaturen, erreichbare Umsätze und Selektivitäten der CO₂-basierten Reaktionen dem jeweiligen konventionellen Prozess gegenübergestellt. Die Reaktionen, die der ersten Abschätzung standhalten, werden anschließend detailliert bezüglich des Energiebedarfs und der energieverbundenen CO₂-Emissionen mit dem konventionellen Prozess verglichen. Dazu werden für den konventionellen Prozess aus der Literatur, beziehungsweise durch Prozesssimulation im kommerziell erwerblichen Programm Aspen Plus, Daten bezüglich des Rohstoff- und Energiebedarfs ermittelt. Da für die meisten CO₂-basierten Reaktionen noch keine großtechnischen Verfahren existieren, werden auf Basis von in der Literatur dokumentierten Laborversuchen mögliche Verfahren entwickelt und mittels Prozesssimulation bezüglich des Rohstoff- und Energiebedarfs bewertet. Mit Kenntnis des Rohstoff- und Energiebedarfs werden die spezifischen CO₂-Emissionen berechnet, die bei der Herstellung des betrachteten Produktes über den konventionellen beziehungsweise CO₂-basierten Prozess unter Berücksichtigung der Vorketten der Rohstoffe und Betriebsmittel anfallen. Grundlage für die Ermittlung der spezifischen CO₂-Emissionen bildet Kapitel 4, in dem die spezifischen CO₂-Emissionen für die wichtigsten Betriebsmittel und Rohstoffe ermittelt werden.

In einem dritten Schritt erfolgt in Kapitel 8 die wirtschaftliche Bewertung der CO₂-basierten Prozesse, denen in Kapitel 7 eine CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Prozess nachgewiesen werden konnte. Die Grundlage für die Berechnungsmethodik bildet Kapitel 5 unter Verwendung von Ergebnissen aus den Prozesssimulationen von Kapitel 6. Das Ziel von Kapitel 8 ist, die Investitionssumme und die Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen Prozesses zu vergleichen und schließlich die CO₂-Vermeidungskosten zu berechnen.

3 Kohlendioxid als Rohstoff

Kohlendioxid und Wasser sind als Verbrennungsprodukte von kohlenwasserstoffhaltigen Materialien äußerst stabile und unreaktive Verbindungen. Dennoch ist es möglich, CO₂ mit reaktiven Reaktionspartnern und unter der Hilfe von geeigneten reaktiven Reagenzien und/oder Katalysatoren zu neuen chemischen Verbindungen umzusetzen. Dies wird zu Beginn des Kapitels anhand einer Übersicht an bereits großtechnisch umgesetzten Prozessen, in denen Kohlendioxid als Edukt eingesetzt wird, verdeutlicht. Anschließend erfolgt eine ausführliche Darstellung, wie das Molekül CO₂ zur Reaktion gebracht werden kann und welche möglichen Stoffe bzw. Produkte, abhängig vom Co-Reaktanden, gebildet werden können. Dies bildet die Basis für die im Anhang 12.4 zusammengefassten 123 CO₂-basierten Reaktionen, die in Kapitel 6 vorbewertet werden.

3.1 Stand der industriellen Nutzung von CO₂ für organische Produkte

Aktuell existieren nur wenige kommerzielle Prozesse, bei denen CO₂ als Rohstoff für die Synthese von organischen Produkten verwendet wird. Zu den wenigen Produkten zählen Harnstoff, Methanol, Salicylsäure, organische Carbonate und Polycarbonate. In Tab. 1 sind die Produktionsmengen der jeweiligen Stoffe, die mittels CO₂ als Rohstoff produziert werden, aufgeführt. Außerdem wird noch die Menge an CO₂, die zur Produktion eines Kilogramms Produkt verwendet wird sowie die gesamte Menge an gebundenem CO₂, aufgeführt. Die Herkunft der Daten und eine genauere Beschreibung der Prozesse sind in den folgenden Abschnitten 3.1.1 bis 3.1.4 dargestellt. Von den 116 Millionen Tonnen CO₂, die für die fünf beschriebenen Produkte verwendet werden, werden 94 % allein für die Harnstoff-Synthese genutzt.

Tab. 1: Produktionsvolumen industriell hergestellter organischer Produkte mittels CO₂ als Rohstoff sowie die jeweils gebundene Masse an Kohlendioxid pro Kilogramm Produkt und insgesamt pro Stoff.

Stoff	Unter Nutzung von CO ₂ hergestellt, Mio. t/Jahr (gültiges Jahr)	Masse CO ₂ pro Kilogramm Produkt	CO ₂ gebunden im Produkt Mio. t/Jahr
Urea (Harnstoff)	150 (2010)	0,73	109,5
Methanol (Beimischung von CO ₂ ins Synthesegas)	4,4 (2007)	1,37	6
Methanol (Direkt aus CO ₂ und H ₂)	0,004 (2014)	1,37	0,00548
Salicylsäure	0,17 (2011)	0,318	0,054
organische Carbonate	0,1 (2009)	0,43-0,49	0,043-0,049
Bisphenol-A-Polycarbonat	0,6 (2009)	0,17	0,102
Polypropylencarbonat	0,070 (2010)	0,43	0,03
			Summe: ≈ 116

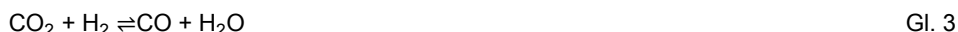
3.1.1 Harnstoff

Die Herstellung von Harnstoff ist das industriell größte Beispiel für die Nutzung von CO₂ und erfolgt ausschließlich durch diese Methode. Im Jahre 2010 wurden etwa 150 Millionen Tonnen Harnstoff mit CO₂ als Kohlenstoffquelle hergestellt [15, S. 658]. Die Synthese erfolgt in einem zweistufigen Verfahren bei Drücken zwischen 150 bis 200 bar und Temperaturen von 150 bis 200 °C. Im ersten Schritt wird aus Ammoniak und CO₂ Ammoniumcarbamat gebildet, das im zweiten Schritt zu Harnstoff dehydriert [16]. Gemäß der Reaktionen aus Gl. 1 und Gl. 2 werden 0,73 kg CO₂ pro Kilogramm Harnstoff als Rohstoff eingesetzt. Aufgrund des hohen Stickstoffanteils des Harnstoffs wird dieser hauptsächlich in Kunstdünger verwendet.



3.1.2 Methanol

Im Jahr 2012 wurden 58 Millionen Tonnen Methanol über Synthesegas, bestehend aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff hergestellt [14, S. 12]. Beim konventionellen Prozess besteht die Möglichkeit, Kohlendioxid dem Synthesegas beizumischen. Durch die umgekehrte Wassergas-Shift Reaktion (Gl. 3) wird das Kohlendioxid durch Wasserstoff zu Kohlenmonoxid reduziert. Im Jahre 2007 wurden somit 6 Millionen Tonnen als Rohstoff bei der Methanol-Synthese eingesetzt [10]. Es besteht aber auch die Möglichkeit, direkt CO₂ mit Wasserstoff bei 240 bis 250 °C und 70 bis 80 bar zu Methanol umzusetzen. Im Reaktor laufen die direkte Hydrierung von CO₂ zu Methanol (Gl. 4), die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion Gl. 3 sowie die direkte Umwandlung des entstandenen Kohlenmonoxids mit Wasserstoff zu Methanol (Gl. 5), simultan ab [17]. Entsprechend der Reaktionsgleichungen werden 1,37 kg CO₂ pro Kilogramm Methanol als Rohstoff verbraucht.



Eine der ersten kommerziellen Anlagen zur Methanolsynthese aus CO₂ und Wasserstoff betreibt die Firma Carbon Recycling International (CRI) in Island. Die „George Olah Renewable Methanol Plant“ produziert jährlich 5 Millionen Liter Methanol. CRI plant derzeit eine weitere Anlage mit einer jährlichen Kapazität von 50 Millionen Liter Methanol für den Export nach Europa [18]. Es existieren auch weitere Pilotanlagen, wie beispielsweise betrieben von Mitsui Chemicals in Osaka (Japan) mit einer Kapazität von 100 Tonnen pro Jahr. Bei dem Prozess wird CO₂ aus einer petrochemischen Anlage und Wasserstoff, der als Nebenprodukt im Hochofen anfällt, zur Synthese genutzt. Mitsui Chemicals plant jedoch eine kommerzielle Anlage mit einer Kapazität von 0,6 Millionen Tonnen Methanol [19].

3.1.3 Salicylsäure

Industriell wird Salicylsäure über die Kolbe-Schmidt-Synthese (siehe Abb. 4) durch die Reaktion von Natriumphenolat mit Kohlendioxid bei 150 bis 160°C und 5 bar und anschließender Ansäuerung mit Schwefelsäure hergestellt [20].

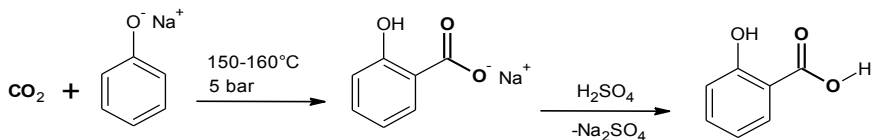


Abb. 4: Kolbe-Schmidt-Synthese von Salicylsäure.

Die Produktionsmenge an Salicylsäure über die Kolbe-Schmidt-Synthese betrug im Jahr 2011 etwa 0,17 Millionen Tonnen [19]. Gemäß der Stöchiometrie der Reaktionsgleichung aus Abb. 4 werden für die Produktion von einem Kilogramm Salicylsäure 0,318 kg CO₂ als Rohstoff verbraucht. Eines der bekanntesten Folgeprodukte von Salicylsäure ist das von der Bayer AG produzierte Aspirin®.

3.1.4 Organische Carbonate und Bisphenol-A-Polycarbonat

In den 50er Jahren wurden erstmals organische Carbonate, wie Ethylencarbonat und Propylencarbonat, über die Synthese von CO₂ mit Epoxiden (Abb. 5) hergestellt. Die Reaktion läuft bei Temperaturen zwischen 150 und 170°C und Drücken von 70 bis 100 bar an [16]. Im Jahr 2009 wurden etwa 100.000 Tonnen organische Carbonate mittels CO₂ hergestellt [9]. Zur Produktion von einem Kilogramm des Carbonats werden etwa 0,43 bis 0,49 kg Kohlendioxid benötigt.

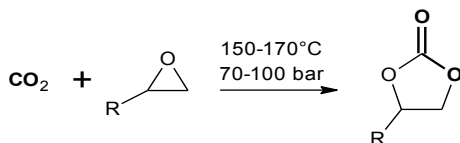


Abb. 5: Synthese von Ethylencarbonat (mit R: H) und Propylencarbonat (mit R: CH₃) über CO₂ und Ethylenoxid (mit R: H) bzw. Propylenoxid (mit R: CH₃).

Im Asahi Kasei Prozess wird Bisphenol-A-Polycarbonat aus Ethylenoxid, Bisphenol-A und CO₂, wie in Abb. 6 gezeigt, hergestellt. Die Synthese beginnt mit der Reaktion von CO₂ und Ethylenoxid zu Ethylencarbonat (EC). Durch die Umesterung des EC mit Methanol bildet sich Dimethylcarbonat (DME) und Ethylenglycol (EG). Das DMC wird mit Phenol zu Diphenylcarbonat (DPC) und anschließend mit Bisphenol-A zu Bisphenol-A-Polycarbonat umgesetzt. Das Gesamtverfahren ist ein Beispiel für eine kommerzielle Einbindung von CO₂ in einem Kunststoff. Vor der Einführung des Prozesses im Jahr 2002 wurden aromatische Polycarbonate über Kohlenmonoxid und in über 90 % aller Fälle sogar über Phosgen hergestellt [19]. Bis zum Jahr 2009 baute Asahi Kasei

weltweit sechs Anlagen mit einer Gesamtkapazität von ungefähr 0,6 Millionen Tonnen des Polycarbonats pro Jahr [21]. Jedoch ist die Menge an Kohlendioxid, die dabei als Rohstoff eingesetzt wird, mit 0,17 Kilogramm CO₂ pro Kilogramm des Polymers relativ gering.

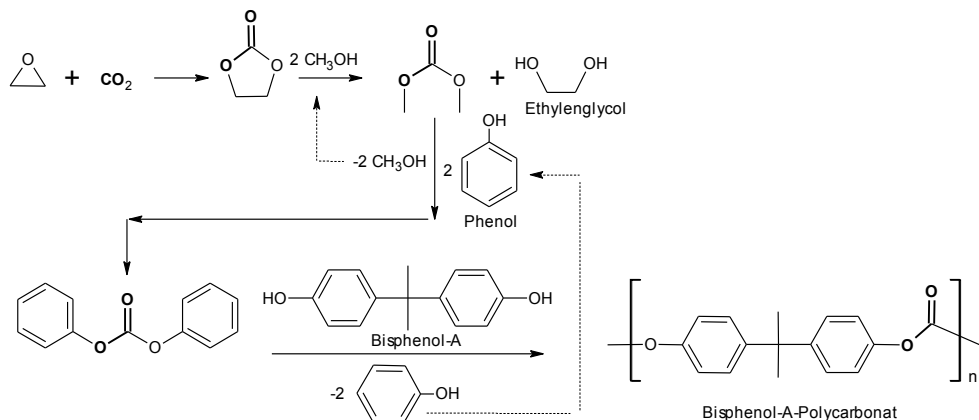


Abb. 6: Vereinfachte Darstellung des Asahi Kasei Prozesses zur Phosgen freien Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat aus Ethylenoxid, Bisphenol-A und CO₂.

3.1.5 Polypropylencarbonat

Im Jahr 2010 wurden zudem noch 70.000 Tonnen Polypropylencarbonat (Abb. 7) durch die Synthese von CO₂ mit Propylenoxid hergestellt [22]. Unter Annahme, es handele sich um eine ausschließliche Co-Polymerisation von CO₂ und Propylenoxid, ohne die Polymerisation des Epoxids zu Poly-Ethern, werden für die Herstellung von einem Kilogramm Polymer 0,43 Kg Kohlendioxid eingesetzt.

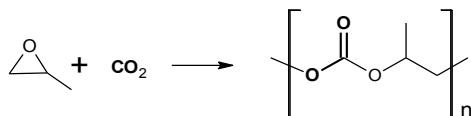


Abb. 7: Synthese von Polypropylencarbonat aus CO₂ und Propylenoxid.

3.2 Reaktivität von Kohlendioxid

Kohlendioxid ist ein Molekül mit 16 Elektronen und besitzt trotz zweier polarer C=O-Bindungen aufgrund seiner linearen Struktur im Grundzustand kein Dipolmoment. Kohlendioxid hat den niedrigsten Energiezustand von allen kohlenstoffhaltigen binären neutralen Spezies. Trotzdem sind exotherme Reaktionen von Kohlendioxid, wie in Abb. 8 gezeigt, zu Produkten, die eine niedrigere Energie als CO₂ besitzen, möglich. Dabei handelt es sich um Reaktionen, bei denen ein weiteres Atom, wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, von energiereichen Reaktanden an das Kohlenstoffatom des CO₂-Moleküls gebunden wird. Dabei entstehen organische Produkte, wie Carboxylate und Lactone

(RCOOR), Carbonate (ROC(O)COR), Isocyanate (RNCO) und Harnstoffderivate (RRNCONRR).

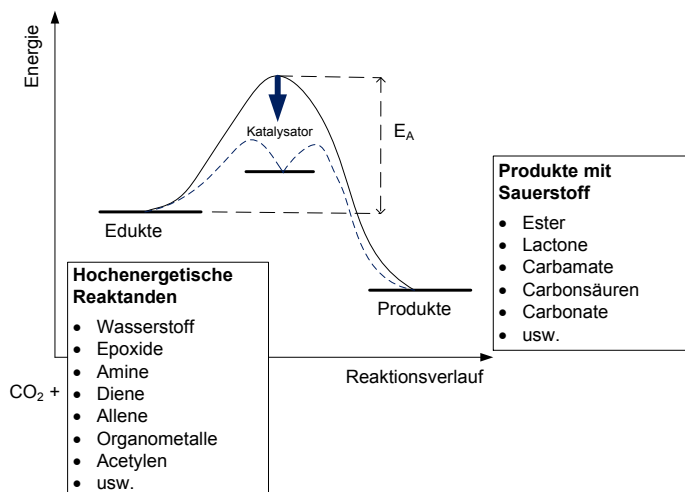
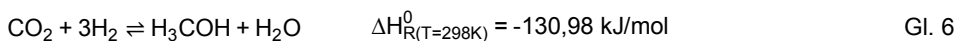


Abb. 8: Energiediagramm für organische Synthesen von CO_2 mit hochenergetischen Reaktanden zu Produkten mit niedrigem Energieniveau [23, S. 2365].

Reaktionen, bei denen das Kohlenstoffatom reduziert wird, benötigen die Zufuhr von Energie in Form von Wärme bei thermischen Prozessen oder in Form von Strom bei elektrochemischen Prozessen. Beispiel hierfür ist die Bildung von Formaten, Oxalaten, Formaldehyd, Kohlenmonoxid, Methanol oder Methan [10, S. 2977]. Dies bedeutet aber nicht, dass bei jedem dieser Prozesse externe Energie zugeführt werden muss. So liefert beispielsweise bei der Reaktion von CO_2 mit Wasserstoff (Gl. 6) die Bildung von Wasser als Nebenprodukt nicht nur die benötigte Energie für die Umsetzung, sondern sorgt sogar für die Freisetzung von thermischer Energie.



Viele dieser Reaktionen sind jedoch aufgrund der hohen Aktivierungsenergie kinetisch gehemmt und laufen nur sehr langsam ab. Daher müssen CO_2 und/oder der Co-Reaktand zuvor aktiviert werden. Durch die Wahl geeigneter Reagenzien oder Katalysatoren kann die Reaktion über einen alternativen Reaktionspfad mit geringerer Aktivierungsenergie geführt werden (vergleiche Abb. 8). Auf die verschiedenen Methoden zur Aktivierung der Reaktionen wird im Folgenden näher eingegangen.

3.3 Aktivierung von CO₂ durch Metalle

Um die Aktivierungsenergie bei der CO₂-Umsetzung deutlich zu reduzieren und gleichzeitig die Reaktionsgeschwindigkeit zu erhöhen, kann das CO₂-Molekül durch Koordination an Metalle aktiviert werden. Die unterschiedliche Elektronegativität zwischen dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffatom führt zu einer negativen Polarisierung am Sauerstoffatom und einer positiven Partialladung am zentralen Kohlenstoffatom. Damit liefert das CO₂-Molekül klare Positionen mit den elektronischen Eigenschaften für potentielle Koordinationszentren, die in Abb. 9 dargestellt sind.

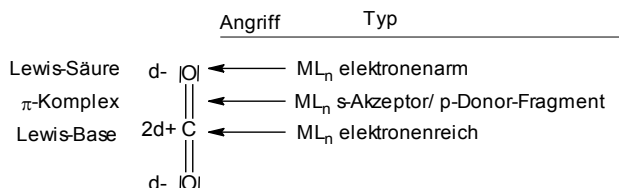


Abb. 9: Drei Anknüpfungspunkte des CO₂-Moleküls für koordinative ungesättigte Metallkomplexfragmente. M=Metall; L=Ligand; n=Anzahl Liganden. In Anlehnung an [24, S. 389, 25].

Die Sauerstoffatome sind schwache Lewis-Basen und bilden daher zwei nucleophile Zentren, an die elektronenarme Metallzentren angreifen können. Das Kohlenstoffatom hat einen Lewis-Säure Charakter und bildet daher ein elektrophiles Zentrum aus, an das elektronenreiche Metallzentren koordinieren können. Außerdem enthält das Molekül noch zwei π-Bindungen, die mit d-Elektronen von Übergangsmetallen interagieren können. Für den Fall, dass die Koordinierung über das zentrale Kohlenstoffatom oder die Doppelbindung stattfindet, kommt es zu einem Netto-Transfer an Elektronendichte vom Metall zum LUMO des CO₂-Moleküls. Das LUMO ist ein antibindendes Molekül-Orbital, das durch den Elektronentransfer zu einer schwächeren C-O-Wechselwirkung und somit zu einem höheren Bindungsabstand sowie zu einer Änderung des C-O-Bindungswinkels führt. Dies erhöht die Elektrophilie und damit die Reaktivität des Kohlenstoffatoms [13, S. 56-79, 25, S. 259].

In Abb. 10 sind die vier Basisarten, wie das CO₂-Molekül an Metallzentren koordinieren kann, dargestellt. Bei der η¹_C-Koordination kommt es zu einem starken Ladungsübergang zwischen dem d²_Z-Metallorbital und dem antibindenden π*-Orbital des CO₂-Moleküls. Diese Bindungsart ist typisch für elektronenreiche Metalle und kann durch eine schwache Wechselwirkung zwischen einem oder zwei Sauerstoffatomen des CO₂-Moleküls mit einem Lewis-Säure-Zentrum, lokalisiert in der Koordinationssphäre des Metalls, unterstützt werden. Im η²_{CO}-Koordinationsschema besteht eine σ-Bindung vom π-Orbital zu einem leeren d²_Z-Metallorbital und eine Rückbindung von einem besetzten d_{xy}-Metallorbital zu einem leeren π*-Orbital des Kohlendioxids. Der η¹_O-Koordinationsmodus tritt auf, wenn ein elektronenarmes Metallzentrum vorliegt. Dabei kann das CO₂-Molekül in seiner linearen Geometrie bleiben oder leicht gekrümmt sein. Das η²_{O,O}-Koordinationsschema kann als ein Metallcarboxylat mit einer ionischen M⁺CO₂⁻

Bindung betrachtet werden und tritt häufig bei Alkali- und Erdalkalimetallen oder bei der Adsorption von CO₂ an Metalloberflächen auf [13, S. 56-57].

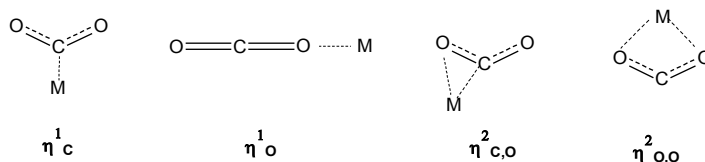


Abb. 10: Koordination des CO₂-Moleküls an ein Metallzentrum [13, S. 56].

Da das CO₂-Molekül bis zu drei Bindungsmöglichkeiten aufweist, können mehrere Metallzentren gleichzeitig an das Molekül koordinieren. Die Strukturvielfalt wird durch diese verbrückten Modi noch weiter erhöht. Dabei kann der Kohlenstoff an ein Metallzentrum und die Sauerstoffatome an bis zu drei Metallzentren koordinieren. Das führt zu Komplexen der Form $\mu_m\text{-}\eta^n$, wobei m für die Anzahl der koordinierten Metalle und n für die Anzahl der Bindungen steht. Abb. 11 zeigt beispielsweise den Koordinationsmodus des tetranuklearen $\mu_4\text{-}\eta^5$ Komplexes. Von allen Koordinationsmodi sind die häufigsten und aus der Sicht der Katalyse günstigsten die $\eta^1\text{c}$ und $\eta^2\text{c,o}$ [26, S. 8663-8664]. Daher wird an dieser Stelle für mehr Informationen zu polynuklearen Koordinationsmodi auf folgende Literatur verwiesen [10, 25, 27].

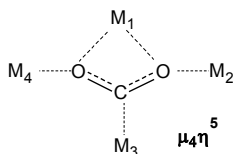


Abb. 11: Allgemeine Form für verbrückten Koordinationsmodi für den Fall $m=4$ und $n=5$.

3.4 Hauptgruppenmetall-katalysierte Reaktionen

Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen können leicht durch Kohlendioxid carboxyliert werden. Acide Wasserstoffe befinden sich beispielsweise in α -Position zu einer Carbonylgruppe (siehe Abb. 12). Die C-H-Bindung wird durch einen negativen induktiven Effekt geschwächt. Mit starken Basen kann die Verbindung leicht deprotoniert werden. Die negative Ladung der entstehenden konjugierten Base, auch Enolat-Ion, wird durch den induktiven Effekt des positiv polarisierten Carbonyl-Kohlenstoffatoms in α -Position stabilisiert. Eine noch stärkere Stabilisierung wird durch die Delokalisierung der negativen Ladung auf das elektroneγαivere Sauerstoffatom erreicht [28, S. 915]. Ebenso können terminale Alkine (siehe Abb. 12) leicht mit Basen deprotoniert werden. Die Ursache dafür liegt im hohen s-Charakter des sp-hybridisierten Kohlenstoffatoms, das die Elektronen stärker anzieht und damit die C-H-Bindung schwächt sowie die negative Ladung stabilisieren kann [28, S. 635].

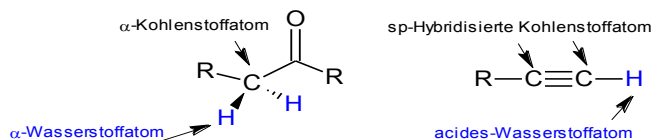


Abb. 12: Acide Wasserstoffatome in α-Position zu Carbonyl-Gruppen (links) und an sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (rechts).

Diese Spezies sind dazu fähig CO₂ durch die Bildung eines Metallcarboxylates zu aktivieren, welches darauf durch starke Säuren in die korrespondierende Carbonsäure überführt werden kann. Ein Nachteil dieser Reaktionen besteht im benötigten stöchiometrischen Einsatz von Basen und Säuren, die während der Reaktion verbraucht werden. Das bekannteste Beispiel für die Carboxylierung von organischen Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen ist die in Abb. 13 dargestellte Kolbe-Schmidt-Synthese. Bereits seit 1860 wird nach dieser Reaktion über Phenol und Kohlendioxid Salicylsäure hergestellt [13, S. 89-102, 29, S. 5-11].

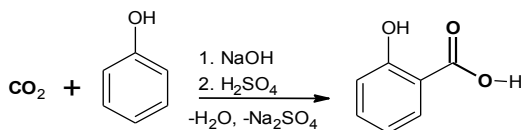


Abb. 13: Carboxylierung von H-aciden Verbindungen am Beispiel der Kolbe-Schmidt-Synthese.

Auf ähnliche Weise können, wie in Abb. 14 gezeigt, auch ortho-Hydroxyacetophenone mit CO₂ und Kaliumcarbonat sowie anschließender saurer Aufbereitung zu ortho-Hydroxybenzoylsäuren umgesetzt werden. Durch Zufuhr von Wärme entstehen aus diesen durch Kondensation 4-Hydroxycumarine [29, S. 40].

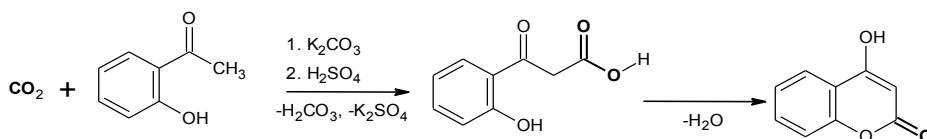


Abb. 14: Synthese von 4-Hydroxycumarinen aus ortho-Hydroxyacetophenonen und CO₂.

Weiterhin sind die bereitwilligen Reaktionen von CO₂ mit organometallischen Reagenzien, wie dem Grignard-Reagenz (R-Mg-Br) und Organolithium-Verbindungen (R-Li), seit Anfang des 20. Jahrhundert bekannt. Organometallische Verbindungen sind starke Nukleophile und reagieren mit CO₂ schnell zu Carbonsäuren (Abb. 15) und verwandten Produkten. Auch diese Reaktionen benötigen stöchiometrische Mengen an Metallen, die nach der Reaktion in Form ihrer Salze anfallen [13, S. 102-105, 30].

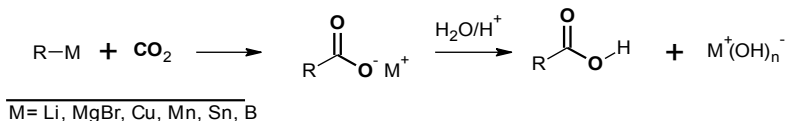


Abb. 15 : Carboxylierung von organometallischen Reagenzien mit CO_2 ; $n=1,2,3,\dots$ (abhängig von der Valenz des Metalls) [30].

3.5 Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen

Katalysatoren aus Übergangsmetallkomplexen eignen sich besonders gut für die Synthese von organischen Stoffe mit Kohlendioxid [10, 25, 26, 27]. Es existieren zwei grundsätzliche Routen wie CO_2 mit metallorganischen Komplexen reagiert [26, S. 8664]. Die erste Route ist die oxidative Kupplung von CO_2 und ungesättigten Kohlenwasserstoffen und die zweite Route die Insertion von CO_2 in Metall-Elementbindungen, die im Folgenden vorgestellt werden.

3.5.1 Oxidative Kupplung

Bei der oxidativen Kupplung bildet das CO_2 ein Metallzentrum und ein ungesättigtes Kohlenwasserstoff, wie Olefine oder Alkine, einen Metallzyklus gemäß Abb. 16 aus. Dabei ist immer ein Sauerstoffatom des CO_2 -Moleküls direkt an das Metallzentrum gebunden [26].

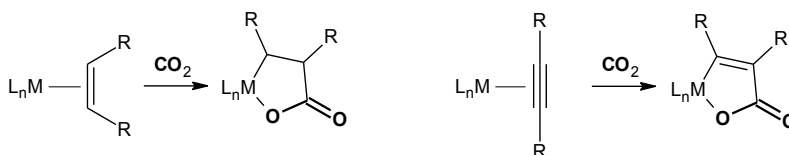


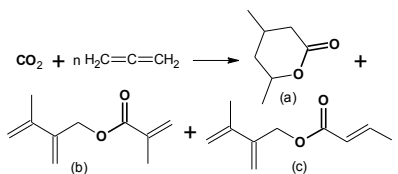

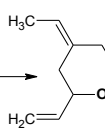

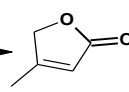
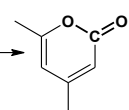
Abb. 16: Oxidative Kupplung von Olefinen und Alkinen mit Übergangsmetallkomplexen [26, S. 8664].

Bei den Reaktionen von CO_2 mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen kann zwischen den Reaktionen mit einfach ungesättigten Alkenen, Dienen, Methylencyclopropanen und Alkinen unterschieden werden [31]. Einfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Ethylen reagieren zu ungesättigten Carbonsäuren. Bei der Reaktion von CO_2 mit einem Allen findet ein Einschub des CO_2 in das Dimer der Kohlenwasserstoffe statt und es resultieren Mischungen aus Pyronen und ungesättigten Estern. Die Reaktionen von konjugierten Dienen mit Kohlendioxid sind nicht selektiv. Es werden neben Lactonen ebenfalls ungesättigte Ester gebildet. Die Reaktion von Methylencyclopropanen und Alkinen führt jeweils zu Lactonen und Pyronen. In Tab. 2 sind Beispiele der beschriebenen Reaktionen aufgeführt.

Die meisten bekannten Reaktionen, bei denen CO_2 an Übergangsmetallen mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen reagiert, sind keine katalytischen, sondern

stöchiometrisch ablaufende Reaktionen. Die Produktabsplaltung aus dem Metallzyklus ist meist aus thermodynamischen oder sterischen Gründen ungünstig und muss durch wässrige saure Aufbereitung initialisiert werden. Dies führt zu einer Zerstörung des Metallkomplexes, sodass stöchiometrische Mengen des Metallkomplexes bei der Reaktion verbraucht werden. Hinzu kommt, dass die Synthese der Metallkomplexe recht aufwendig und meist luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist [26, 32]. Dies bedeutet jedoch nicht, dass die Umsetzung von Olefinen und Alkinen mit CO_2 über einen katalytischen Zyklus generell nicht möglich ist. Beispielsweise zeigen Inoue et al. in [33] eine Palladium katalysierte Umsetzung von 1,3-Butadien mit CO_2 . Als Produkt kann ein Lacton (2-Ethylidenhept-5-en-4-olid) nachgewiesen werden, während der Katalysator zurückgewonnen wird.

Tab. 2: Beispiele für Reaktionen von CO_2 mit unterschiedlichen Arten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen [31, S. 317-319, 32, 34].

Reaktionspartner	Zielprodukt (Gruppenzugehörigkeit)	Reaktion
Alken, einfach ungesättigt	Acrylsäure; (ungesättigte Carbonsäure)	$\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$
Allen	Mischung aus: Lacton (a) und Estern (b,c)	$\text{CO}_2 + n \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow$ 
1,3-Dien	Mischung aus: Lacton und Ester	$\text{CO}_2 + n$  \longrightarrow  + Ester
Methylenecyclopropan	4-Methyl-2(5H)-furanon (Lacton/Furanon)	$\text{CO}_2 +$  \longrightarrow 
Alkin	4,6-Dimethyl-2-pyron (Pyron)	$\text{CO}_2 + 2 \text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \longrightarrow$ 

3.5.2 Insertion von CO₂ in Metall-Elementbindungen

Die Insertion des CO₂-Moleküls in Metall-Elementbindungen, dargestellt in Abb. 17, stellt eine bedeutende Methode für die Nutzung von CO₂ dar. Zahlreiche Einschubreaktionen von Kohlendioxid in Metall-Elementverbindungen sind bekannt [10, 25, 27, 33]. Der Einschub des CO₂-Moleküls in Metall-Kohlenstoffbindungen (a) führt zur Knüpfung von C-C-Bindungen über Carboxylatkomplexe oder über Metallameisensäureester zu neuen O-C-Bindungen. Die Insertion von CO₂ in Metall-Wasserstoff-Bindungen (b) kann über Formiatkomplexe zu C-H-Bindungen oder über 1-Metallameisensäuren zu O-H führen. Der Einschub in M-N-Bindungen führt über Carbaminatkomplexe (c) zu C-N-Bindungen und der Einschub in M-O-Bindungen über Alkyl- oder Acrylkarbonatkomplexe (d) zu C-O-Bindungen [27, S. 686-692].

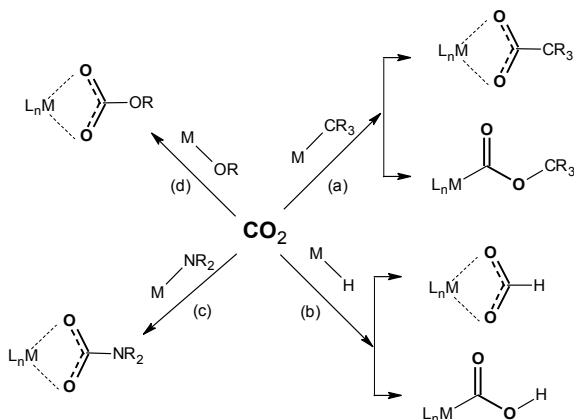


Abb. 17: Einschubreaktionen von CO₂ in M-X Bindungen; X = H, O, N, C; [27, S. 686].

Reaktion mit Wasserstoff

Kohlendioxid kann, wie in Tab. 3 gezeigt wird, mit Wasserstoff direkt zu organischen Verbindungen hydriert werden. Abhängig davon, ob ein oder zwei CO₂-Moleküle an der Reaktion beteiligt sind, entsteht beispielsweise Ameisensäure oder Oxalsäure. Die Hydrierung von CO₂ kann auch zu Produkten führen, in denen nicht das ganze CO₂-Molekül enthalten ist, sondern eines der Sauerstoffatome zu Wasser abreagiert. Resultierende Produkte sind beispielsweise Methanol, Ethanol, Formaldehyd oder Dimethylether [31, S. 309-312]. Die Reaktionen der direkten Hydrierung von Kohlendioxid verlaufen alle exotherm, verursacht durch die Energie, die bei der Bildung von Wasser frei wird, sodass keine externe Zufuhr von Energie benötigt wird.

Tab. 3: Direkte Hydrierung von CO₂ zu organischen Produkten.

Zielprodukt	Reaktion	ΔH°_R , kJ/mol
Ameisensäure	$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	-31,21
Oxalsäure	$2\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{H}$	-40,18
Formaldehyd	$\text{CO}_2 \xrightarrow{2\text{H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	-0,92
Methanol	$\text{CO}_2 \xrightarrow{3\text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	-130,98
Ethanol	$2\text{CO}_2 \xrightarrow{6\text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{H} + 3\text{H}_2\text{O}$	-348,16
Dimethylether	$2\text{CO}_2 \xrightarrow{6\text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$	-254,57

Kohlendioxid eignet sich auch zur Synthese von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Dabei wird das CO₂-Molekül von Wasserstoff in der umgekehrten Wassergas-Shift Reaktion (Gl. 7) zu Kohlenmonoxid reduziert. Das Kohlenmonoxid kann dabei gleichzeitig gemäß der Fischer-Tropsch-Synthese (Gl. 8)¹ zu Kohlenwasserstoffen reagieren. Die Synthese von Methan über diese Methode ist auch als Sabatier-Reaktion bekannt [35].



Synthese von organischen Carbonaten

Die Insertion von CO₂ in M-O-Bindungen führt zur Bildung von Carbonatspezies am Metallzentrum. Diese Reaktion erlaubt die Synthese von linearen-, cyclischen- sowie Polycarbonaten. Für die Herstellung von cyclischen Carbonaten über CO₂ existieren derzeit zwei Routen. Eine Route führt über die Reaktion von CO₂ mit Epoxiden (Abb. 18, Route a) zum cyclischen Carbonat, während die zweite Route auf der Reaktion von CO₂ mit Diolen basiert (Abb. 18, Route b) [36, 37].

¹ Gilt für gesättigte Kohlenwasserstoffe

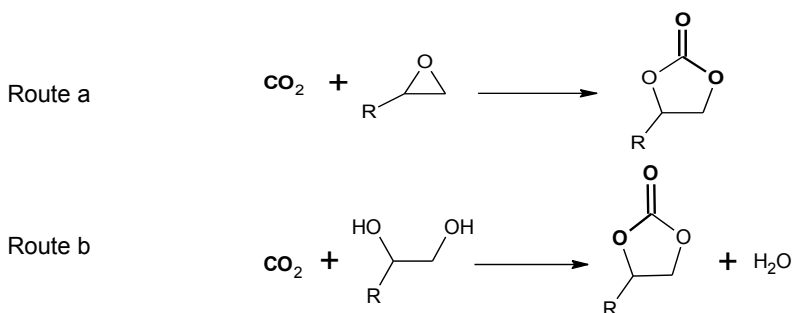


Abb. 18: Routen für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus CO_2 , (a) über Epoxide und (b) über Diole; mit R: H oder mit R: Kohlenwasserstoffe.

Lineare Carbonate, auch Kohlensäureester genannt, können durch die Reaktion von CO_2 mit primären Alkoholen gemäß Abb. 19 dargestellt werden. Dimethylcarbonat (mit R: CH_3) wird zunehmend als Methylierungs-Reagenz anstelle von Methylhalogeniden oder Dimethylsulfat sowie als Carboxylierungs-Reagenz anstelle von Phosgen eingesetzt [38, S. 2]. All diese traditionellen Stoffe sind stark toxisch und korrosiv.

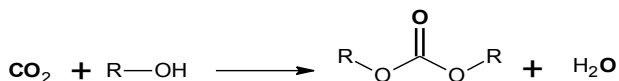


Abb. 19: Synthese von Kohlensäureestern aus CO_2 und primären Alkoholen.

Ein entscheidender Vorteil der CO_2 -basierten Synthese von organischen Carbonaten besteht in der Verwendung von nicht toxischen Reagenzien. Anfang der 1970er Jahre wurden acyclische und cyclische Carbonate noch durch die Reaktion von Phosgen mit den korrespondierenden Alkoholen, Phenolen oder Glykolen, dargestellt. Nachteile dieser Prozesse bestehen in der hohen Toxizität des Phosgens und den während der Reaktion anfallenden stöchiometrischen Mengen an chlorierten Abfällen. Zwar kommen modernere Synthesemethoden ohne die Nutzung von Phosgen aus, nutzen jedoch immer noch toxisches Kohlenmonoxid als Edukte, wie bei der etablierten oxidativen Carbonylierung von Methanol [39] [10, S. 171] [40] [41].

Neben cyclischen Carbonaten kann CO_2 mit Epoxiden oder Oxetan auch zu Polycarbonaten, entsprechend Abb. 20, polymerisieren. Bei der Copolymerisation kommt es in den meisten Reaktionen zu zufällig auftretenden Ether-Bindungen, deren Anteil von den Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und dem verwendeten Katalysator abhängt. Als Nebenprodukt entstehen cyclische Carbonate, deren Ausmaß von der Natur des Epoxides und ebenfalls von den Reaktionsbedingungen abhängt. Aliphatische Epoxide, wie beispielsweise Ethylenoxid, neigen eher zur Bildung von cyclischen Carbonaten als alicyclische Carbonate, wie Cyclohexenoxid. Generell ist die

Aktivierungsenergie für die Bildung der cyclischen Carbonate höher, sodass höhere Temperaturen zum cyclischen statt zum Polymerprodukt führen [13, S. 216-217].

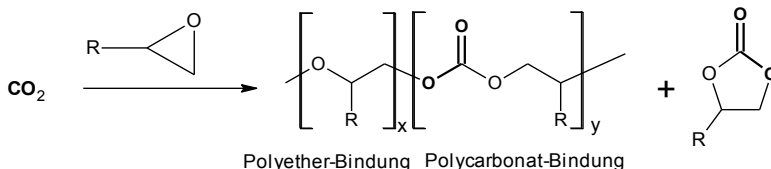


Abb. 20: Synthese von Polyether-Polycarbonaten aus CO₂ und Epoxiden.

Unter Polycarbonat wird traditionell das Polycarbonat aus Bisphenol-A verstanden. Dieses wird, wie Abb. 21 zeigt, durch die Polykondensation von Bisphenol-A und dem hoch toxischen Phosgen hergestellt. Generell besteht die Möglichkeit, diese durch CO₂-basierte Polycarbonate auf dem Markt zu substituieren [42]. Jedoch unterscheiden sich die CO₂-basierten Polymere in ihren Eigenschaften von den klassischen Polycarbonaten.

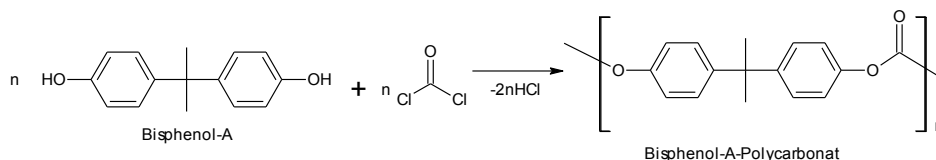


Abb. 21: Klassische Polycarbonat-Synthese aus Phosgen und Bisphenol-A.

Wichtige thermomechanische Eigenschaften von Polymeren bezüglich des Anwendungsbereichs sind Glasübergangstemperatur, kristalliner Schmelzpunkt, Zug-Druck- und Biegefestigkeit sowie Ermüdungs- und Schlagbeständigkeit. Diese Eigenschaften werden maßgeblich durch das Molekulargewicht der Polymerkette und dem Grad der Verknotung der Ketten sowie von der Art der Endgruppen und dem Carbonat- und Etherbindungen bestimmt [9]. Werden bei der Reaktion aus Abb. 20 Spuren von H-aktiven Komponenten wie Wasser oder Alkohol hinzugegeben, entstehen Polycarbonate bzw. Polyether-Polycarbonate mit endständigen OH-Funktionen, die sogenannten Polyole. Mit der Menge an H-aktiven Komponenten kann das Molekulargewicht des Polymers gesteuert werden. Die dabei entstehenden Polyole (siehe Abb. 22), können mit Diisocyanaten zu Polyurethanen (PUR) umgesetzt werden [43, 44].

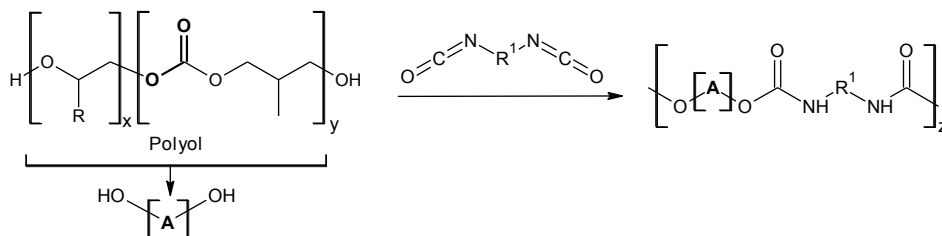


Abb. 22: Synthese von Polyurethanen über Polyole und Diisocyanate.

3.6 Reaktion mit Stickstoffverbindungen

Eine der derzeitig bedeutendsten CO₂-basierten Reaktion ist die Synthese von Harnstoff durch die Reaktion zwischen CO₂ und Ammoniak, wie in Abb. 23 dargestellt ist [31, S. 321]. Entsprechend dieser Reaktion werden jährlich weltweit etwa 150 Millionen Tonnen Harnstoff produziert [9].

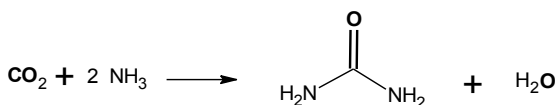


Abb. 23: Synthese von Harnstoff aus Kohlendioxid und Ammoniak.

Des Weiteren ist die Synthese von symmetrischen Urea-Derivaten durch die Synthese von CO₂ mit Aminen möglich. In der Literatur aus den 70er Jahren wird die Reaktion unter der Hilfe von phosphorhaltigen Komponenten, wie beispielsweise Diphenylphosphit, als Kondensationsreagenz in tertiären Aminen unter milden Bedingungen bei 1 atm und 40°C gemäß Abb. 24 realisiert [29, S. 52-57, 45, 46]. Ein Nachteil dieser Synthesemethoden besteht im Verbrauch an stöchiometrischen Mengen phosphorhaltiger Reagenzien.

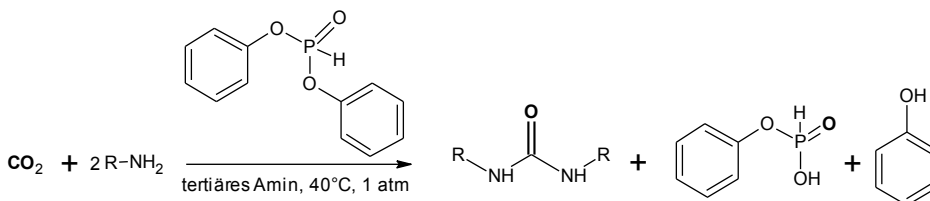


Abb. 24: Synthese von symmetrischen Urea-Derivaten mit phosphorhaltigen Komponenten als Kondensationsreagenz, hier am Beispiel von Diphenylphosphit gezeigt.

Analog zur Reaktionsgleichung aus Abb. 24 können auch Diamine zu cyclischen Urea-Derivaten und Amine mit Hydroxyl-Gruppe zu cyclischen Carbamaten reagieren [31]. Wu et al. zeigt in [47], dass die Synthese von linearen und cyclischen Urea-Derivaten sowie die Synthese von cyclischen Carbamaten auch ohne phosphorhaltige Reagenzien und ohne die Anwesenheit eines Katalysators durchführbar ist. Jedoch verlaufen diese Synthesen bei 100 bar und 180°C und somit unter deutlich schärferen Bedingungen als die Synthesevariante mit phosphorhaltigen Reagenzien. Die Reaktion von primären Aminen mit CO₂ unter Anwesenheit von Alkoholen führt zu den entsprechenden linearen organischen Carbamaten wie in Abb. 25 gezeigt [48]. Analog reagieren Aminoalkohole zu cyclischen Carbamaten [49].

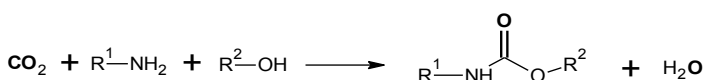


Abb. 25: Synthese von linearen Carbamaten aus der Reaktion von CO₂ mit Aminen und Alkoholen.

Die Herstellung von Isocyanaten aus primären aliphatischen oder aromatischen Aminen und Kohlendioxid ist über das Mitsunobu-Zwitterion möglich. Die Synthese des Mitsunobu-Reagenz erfolgt über die Reaktion von Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) und Triphenylphosphin (Abb. 26). Nachteil dieser Reaktion ist die stöchiometrische Menge an Triphenylphosphin, die während der Reaktion verbraucht wird [50].

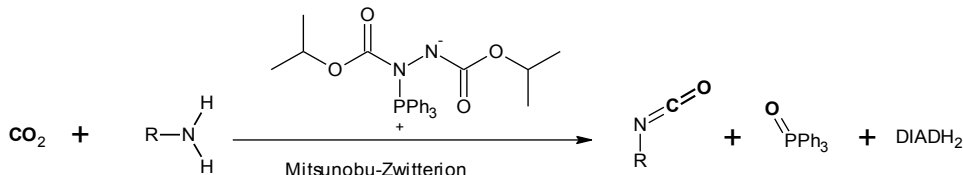


Abb. 26: Synthese von Isocyanaten aus Aminen über das Mitsunobu-Zwitterion.

Analog zu Epoxiden (siehe Abb. 18 Route A) kann auch Azidrin, entsprechend Abb. 27, mit CO_2 copolymerisieren. Dabei entsteht eine zufällige Verteilung von Urethan- und Amin-Bindungen. Analog können auch Propylenimin und 2-Methylaziridin die Copolymerisation mit CO_2 eingehen, [51].

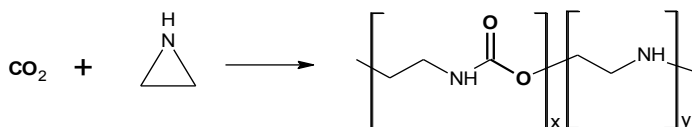
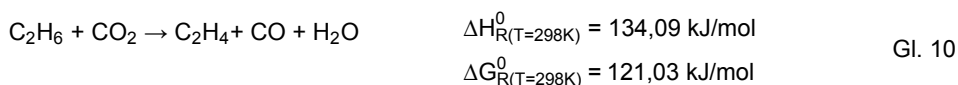
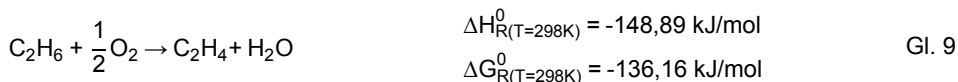


Abb. 27: Copolymerisation von Azidrin und CO_2 zu Poly-Urethan-Polyaminen.

3.7 Oxidative Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen

Kohlendioxid kann auch als mildes Oxidationsmittel im Vergleich zu Sauerstoff betrachtet werden. Beim Vergleich der oxidativen Dehydrierung von Ethan zu Ethylen mit Sauerstoff (Gl. 9) und mit der Reaktion von CO_2 (Gl. 10) wird klar, dass die Reaktion mit CO_2 thermodynamisch nicht begünstigt ist. Die Reaktion mit Sauerstoff ist stark exotherm, während die oxidative Dehydrierung mit Kohlendioxid stark endotherm ist. Trotzdem kann die CO_2 -basierte Oxidation durchgeführt werden, beispielsweise wenn Sauerstoff und Kohlendioxid gemischt werden oder die zu oxidierenden Materialien bei hohen Temperaturen vorliegen [31].



Die Verwendung von Kohlendioxid als alternatives Oxidationsmittel kann aber auch zu Vorteilen führen. Mimura et al. beschreibt in [52] die Dehydrierung von Styrol aus Ethylbenzol unter Kohlendioxidatmosphäre anstelle der konventionellen Wasserdampf-atmosphäre (Abb. 28). Die Autoren konnten unter Verwendung von CO_2 höhere Ausbeuten und Selektivitäten gegenüber der konventionellen Reaktion bei niedrigeren Temperaturen erreichen.

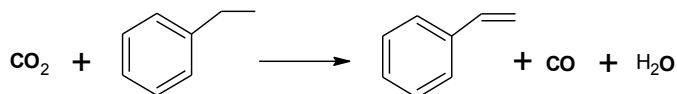


Abb. 28: Oxydative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol.

3.8 Zusammenfassung der möglichen Reaktionen über CO_2

In Tab. 4 ist eine Übersicht der wichtigsten Stoffgruppen, die in Abhängigkeit der Art des Reaktionspartners über CO_2 darstellbar sind und in diesem Kapitel geschrieben wurden, zusammengefasst. Außerdem beinhaltet die Tabelle eine kurze Anmerkung zu den jeweiligen Reaktionen bezüglich des eventuellen Einsatzes von stöchiometrischen Hilfsstoffen, beziehungsweise der Wiederverwendbarkeit des Katalysators. Eine Vielzahl von individuellen Reaktionen sind im Anhang 12.4 aufgelistet.

Tab. 4: Mögliche Stoffgruppen der Reaktionen mit CO_2 in abhängig der Art des Reaktionspartners.

Reaktionspartner	Stoffgruppen	Anmerkung
H-aktive organische Verbindungen	Carbonsäuren und Coumarine	Stöchiometrischer Einsatz von basischen und sauren Hilfsstoffen
Organometallische Reagenzien	Carbonsäuren	Stöchiometrischer Einsatz von Metallen
Alkene	Ungesättigte Carbonsäuren	Produktabsplattung aus dem Metallzyklus zerstört meist den Katalysator
Konjugierte Diene	Lactone und ungesättigte Ester	
Allene	Pyrone und ungesättigte Ester	
Methylen cyclopropan	Lactone und Pyrone	
Alkine	Lactone und Pyrone	
Wasserstoff	Carbonsäuren, Ether, Alkohole und Alkanale	Katalytische Reaktion
Epoxide	Cyclische Carbonate und Polycarbonate	
Diole	Cyclische Carbonate	
Alkohole	Lineare Carbonate	
Ammoniak	Urea (Harnstoff)	
Amine	Lineare Urea-Derivate, Isocyanate und cyclische Carbamate	Teilweiser Einsatz von phosphorhaltigen Kondensationsreagenzien
Diamine	Cyclische Urea-Derivate	
Amine oder NH_3 + Alkohole	Lineare Carbamate	Katalytische Reaktion
Aziridine	Polyurethane	
Aminoalkohole	Cyclische Carbamate	

4 Spezifische CO₂-Emissionen von Betriebsmitteln und Rohstoffen

Die Berechnung von CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung eines Produktes in einem chemischen Prozess anfallen, erfordert die Kenntnis der CO₂-Emissionen, die bei der Bereitstellung der benötigten Betriebsmittel und Rohstoffe anfallen. In diesem Kapitel werden die spezifischen CO₂-Emissionen für die Bereitstellung der Betriebsmittel von elektrischem Strom und Dampf sowie die spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der Bereitstellung der Rohstoffe Wasserstoff und Kohlendioxid frei werden, anhand von Literaturdaten abgeleitet beziehungsweise berechnet. Dabei werden ausschließlich die energiebezogenen CO₂-Emissionen betrachtet, ohne Berücksichtigung derer, die beim Bau beziehungsweise der Instandhaltung der Anlagen für die Erzeugung der Betriebsmittel und Rohstoffe freigesetzt werden. Dieses Kapitel bildet somit die Grundlage, auf der in Kapitel 7 die energiebedingten CO₂-Emissionen der analysierten CO₂-basierten und konventionellen Prozesse berechnet werden.

4.1 Betriebsmittel

Bei der Ermittlung der spezifischen CO₂-Emissionen von elektrischem Strom wird zum einen der Fall betrachtet, dass der Strom aus dem deutschen Strommix stammt und in einem weiteren Fall ausschließlich regenerativ, wie beispielsweise über Windkraftanlagen oder Photovoltaik produziert wird. Für die Dampfbereitstellung zur Deckung des thermischen Energiebedarfs von chemischen Prozessen wird ein erdgasbefuehrter Dampferzeuger betrachtet. Dabei wird eine Formel hergeleitet, über die die CO₂-Emissionen des Dampferzeugers in Abhängigkeit des Temperaturniveaus des Dampfes berechnet werden können.

4.1.1 Elektrischer Strom aus dem deutschen Strommix

Das Umweltbundesamt veröffentlicht seit 1990 jährlich seine Ergebnisse zur Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommixes [53]. Die spezifischen Emissionen des deutschen Strommixes berechnen sich aus den direkten CO₂-Emissionen der Stromerzeugung und dem für den Endverbraucher netto zur Verfügung stehenden Strom gemäß Gl. 11.

$$\text{Spezifische CO}_2 \text{ Emissionen} \left[\frac{\text{g}_{\text{CO}_2}}{\text{kWh}} \right] = \frac{\text{Direkte CO}_2 \text{ Emissionen}}{\text{Nettostromerzeugung}} \quad \text{Gl. 11}$$

Die Angaben des Umweltbundesamtes beziehen sich ausschließlich auf die Menge der direkten CO₂-Emissionen, die bei der Verbrennung von fossilen Rohstoffen zur Stromerzeugung entstehen. Die Vorketten der Brennstoffe sowie die CO₂-Emissionen für Bau und Abbau der Kraftwerke werden in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Die CO₂-Emissionen werden durch Multiplikation des Brennstoffeinsatzes mit dem für den Brennstoff entsprechenden spezifischen Emissionen berechnet. Die dabei zugrundeliegenden Datensätze berücksichtigen ausschließlich den Brennstoffeinsatz zur Stromerzeugung, auch wenn es sich um gekoppelte Stromerzeugung in einer

Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlage handelt. In Tab. 5 sind die CO₂-Emissionen, die Nettostromerzeugung und die daraus nach Gl. 11 resultierenden spezifischen brennstoffbezogenen CO₂-Emissionen der verschiedenen Energieträger für Deutschland im Jahr 2012 aufgeführt [53]. Die spezifischen CO₂-Emissionen für den deutschen Strommix aus den direkten Emissionen der Verbrennung von fossilen Energieträgern betragen 576 g_{CO2}/kWh_{el, Netto}. Da in dieser Arbeit die gesamten energiebezogenen CO₂-Emissionen betrachtet werden, müssen den fossilen Kraftwerksprozessen zusätzlich noch die spezifischen CO₂-Emissionen der Brennstoffbeschaffung zugerechnet werden. Der prozentuale Zuschlag auf die spezifischen CO₂-Emissionen unter Berücksichtigung der Vorkette wurde aus Daten der Forschungsstelle für Energiewirtschaft für das Jahr 2009 abgeleitet [54]. Unter der Annahme, dass der prozentuale Zuschlag für die Vorkette im Jahr 2012 nicht signifikant vom Jahr 2009 abweicht, wird dieser Zuschlag auf die aktuellen Daten übertragen. Die spezifischen CO₂-Emissionen der Vorkette von fossilen Kraftwerksprozessen setzen sich fast ausschließlich aus Emissionen für die Brennstoffbeschaffung zusammen, während Bau, Abriss und Instandhaltung einen verschwindend geringen Anteil innerhalb der Laufzeit der Kraftwerke ausmachen [55]. Damit kann der prozentuale Zuschlag der CO₂-Emissionen vollständig der Brennstoffbeschaffung zugerechnet werden. Insgesamt steigen die spezifischen CO₂-Emissionen des deutschen Strommixes inklusive der Brennstoffbereitstellung um 5,16 % auf 606 g_{CO2}/kWh_{el, Netto} an. In Tab. 5 ist eine Aufstellung der CO₂-Emissionen, der Netto-Stromerzeugung und der spezifische Emissionen für die Stromerzeugung nach Energieträgern sowie der prozentuale Zuschlag für die Brennstoffbeschaffung für das Jahr 2012 zu finden.

Tab. 5: Daten der CO₂-Emissionen, Netto-Stromerzeugung und spezifischen CO₂-Emissionen der Stromerzeugung nach Energieträgern für das Jahr 2012 [53] sowie prozentualer Zuschlag für die Brennstoffbeschaffung [54].

Energieträger	Emissionen, Mio. t CO ₂	Stromer- zeugung, TWh _{el, Netto}	Spez. CO ₂ - Emissionen, g _{CO2} /kWh _{el, Netto} (ohne Vorkette)	Zuschlag Brennstoff- beschaffung, % (Jahr 2009)	Spez. CO ₂ - Emissionen, g _{CO2} /kWh _{el, Netto} (inkl. Vorkette)
Braunkohle	167	143	1168	2,0	1191
Steinkohle	98	107	916	4,1	954
Erdgas	26	63	413	10,4	456
Mineralöl	8	9	889	10,7	984
Sonstige*	20	63	317	7,2	340
Kernenergie	-	89	-	-	-
Wasserkraft Pumpspeicher	-	-8	-	-	-
Wasserkraft Laufwasser	-	19	-	-	-
Windenergie	-	41	-	-	-
Fotovoltaik	-	26	-	-	-
Gesamt**	317	550	576	5,16	606

* inklusive Müll (fossil) und Biomasse; **Berechnete Summe ist aufgrund von Rundung kleiner als sich aus den Werten ergibt.

4.1.2 Elektrischer Strom aus erneuerbaren Energien

Nach Angaben der Statista GmbH lagen beispielsweise im Jahr 2010 in Deutschland die spezifischen CO₂-Emissionen für Offshore-Windkraftanlagen bei 24 g_{CO2}/kWh_{el} und für Onshore-Anlagen bei 23 g_{CO2}/kWh_{el}. Bei Wasserkraft und Photovoltaik betrugen die spezifischen CO₂-Emissionen 39 beziehungsweise 89 g_{CO2}/kWh_{el} [56]. Diese spezifischen Emissionen berücksichtigen die Emissionen, die beim Bau sowie durch Wartungsarbeiten der Anlagen anfallen. Bei der Berechnung der spezifischen Emissionen für den deutschen Strommix (Kapitel 4.1.1) werden ausschließlich die Emissionen der Verbrennung der Rohstoffe sowie deren Beschaffung berücksichtigt. Dementsprechend werden die Energieträger wie Windenergie, Photovoltaik oder Wasserkraft in dieser Arbeit als emissionsfrei betrachtet.

4.1.3 Erdgasbefeuerter Dampferzeuger

Der Wärmebedarf der chemischen Industrie wird zu mehr als 80 % durch die Verbrennung fossiler Energieträger wie Erdgas, Erdöl oder Kohle gedeckt. Meistens handelt es sich dabei um indirekte Heizverfahren mit Wasser als Heizmittel [57, S. 576]. In Abb. 29 ist ein Wasserdampfkreislauf dargestellt, der durch einen Gasbrenner beheizt wird. Der Gasbrenner liefert dem Verdampfer den Wärmestrom \dot{Q} , wodurch das Wasser verdampft (Position 1). Der Wasserdampf wird zum Kondensator geführt und kondensiert vollständig (Position 2). Dabei wird die Kondensationswärme des Wassers frei, die ohne Berücksichtigung von Wärmeverlusten dem Wert des zugeführten Wärmestroms des Verdampfers entspricht. Nach dem Kondensieren wird das Wasser wieder über eine Pumpe (Position 3) zum Verdampfer geführt und durchläuft den Zyklus erneut. Das Temperaturniveau auf dem der Wasserdampfkreislauf betrieben wird, wird durch den Druck des Wassers beziehungsweise des Dampfes innerhalb des Kreislaufes bestimmt.

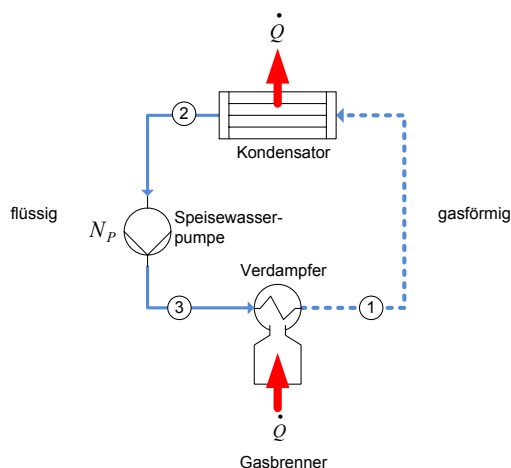


Abb. 29: Wasserdampfkreislauf mit Gasbrenner zum indirekten Heizen mit Wasser als Heizmittel.

Zur Ermittlung der elektrischen Leistungsaufnahme der Speisewasserpumpe N_P muss zunächst der benötigte Wassermassenstrom \dot{m}_{H_2O} zur Bereitstellung des Wärmestroms \dot{Q} berechnet werden. Dieser ergibt sich aus dem Quotienten der Wärmeleistung und der spezifischen Verdampfungsenthalpie des Wassers in Abhängigkeit der Verdampfungstemperatur (T_V) wie in Gl. 12 dargestellt.

$$\dot{m}_{H_2O} = \frac{\dot{Q}}{\Delta h_{V,H_2O}(T_V)} \quad \text{Gl. 12}$$

Mit: \dot{m}_{H_2O} = Massenstrom von Wasser, kg/s; \dot{Q} = Wärmestrom, kJ/s;

$\Delta h_{V,H_2O}(T_V)$ = Verdampfungsenthalpie von Wassers bei der Temperatur T_V , kJ/kg

Die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Verdampfungsenthalpie kann durch Gl. 13 berechnet werden [58, S. Dca1 und Dca15].

$$\Delta h_{V,H_2O}(T_V) = A \cdot \left(1 - \frac{T_D}{T_C}\right)^{B+C \cdot \frac{T_D}{T_C} + D \left(\frac{T_D}{T_C}\right)^2 + E \left(\frac{T_D}{T_C}\right)^3} \quad \text{Gl. 13}$$

Mit: T_C = 647,1 K, Kritische Temperatur von Wasser; T_D = Temperatur des Dampfes, K;

A = 2872019; B = 0,28184; C = -0,10911; D = 0,147096; E = 0,044874

Die Leistungsaufnahme der Pumpe ergibt sich aus dem Volumenstrom \dot{V}_{H_2O} des flüssigen Wassers, der Druckdifferenz die die Pumpe überwinden muss und dem Wirkungsgrad η_P der Pumpe nach Gl. 14 [59, S. 754-756].

$$N_P = \dot{V}_{H_2O}(T) \frac{\Delta P}{1000 \cdot \eta_P} = \frac{\dot{m}_{H_2O}}{\rho(T)} \frac{\Delta P}{1000 \cdot \eta_P} \quad \text{Gl. 14}$$

Mit: N_P = Leistungsaufnahme der Pumpe, kW; η_P = Wirkungsgrad der Pumpe; $\rho(T)$ = Dichte in Abhängigkeit der Temperatur, kg/m³, \dot{m}_{H_2O} = Massenstrom von Wasser, kg/s; \dot{V}_{H_2O} = Volumenstrom des Wassers in Abhängigkeit der Temperatur, m³/s

Die Temperaturabhängigkeit der Dichte $\rho(T)$ von flüssigem Wasser kann nach Gl. 15 berechnet werden [58, S. Dca1 und Dca7].

$$\rho(T) = \frac{A}{B \left(1 + \left(1 - \frac{T_S}{C}\right)^D\right)} \quad \text{Gl. 15}$$

Mit: T_S = Temperatur des Speisewassers, K; A = 1,5053957; B = 0,03642; C = 617,744;

D = 0,05871

Der Wirkungsgrad η_P der Speisewasserpumpe kann für den Fall, dass es sich um eine Kreislumpumpe handelt, über die Monsanato-Formel (Gl. 16) berechnet werden [59, S. 756]. Danach steigt der Wirkungsgrad mit steigendem Volumenstrom des zu beförderndem Wassers an.

$$\eta_P = 0,885 + 0,00824 \cdot \ln \dot{V}_{H_2O} - 0,012 \cdot \left(\ln \dot{V}_{H_2O} \right)^2 \quad \text{Gl. 16}$$

4.1.3.1 Wirkungsgrad und spezifische CO₂-Emissionen des Erdgasbrenners

Zur Bereitstellung der thermischen Leistung des Verdampfers wird in dieser Arbeit, aufgrund der niedrigen spezifischen CO₂-Emissionen bei der Erdgasverbrennung, ein Erdgasbrenner verwendet. Der Wirkungsgrad eines Erdgasbrenners ist abhängig vom Luftbedarf L für die Verbrennung und dessen Temperatur T_L sowie von der Temperatur der Abgase T_V nach der Verbrennung. Im Folgenden wird gezeigt, wie der Wirkungsgrad eines Gasbrenners und die benötigte Gasmenge für die Bereitstellung des Wärmestroms \dot{Q} berechnet werden kann.

In Tab. 6 ist die Zusammensetzung von H-Erdgas, der molare Heizwert der einzelnen Komponenten $H_{um,i}$, sowie der daraus resultierende molare Heizwert des Erdgases $H_{um,E}$ zusammengefasst. Der Heizwert des Erdgases berechnet sich dabei aus der Summe der Produkte des Molanteils der einzelnen Komponenten und deren Heizwert $H_{um,i}$.

Tab. 6: Erdgaszusammensetzung (H-Gas) [60], Heizwerte der Gaskomponenten [61, S. 335] und berechneter Heizwert des Erdgases.

Gaskomponente	Symbol	Anteil $x_{i,B}$, Mol-%	Heizwert $H_{um,i}$, MJ/kmol	$x_{i,B} \cdot H_{um,i}$, MJ/kmol
Methan	CH ₄	86,25	802	691,725
Ethan	C ₂ H ₆	8,56	1428	122,2368
Propan ¹	C ₃ H ₈	2,35	2044	48,034
Kohlendioxid	CO ₂	1,91		
Stickstoff	N ₂	0,93		
				$H_{um,E}$: 861,99

¹ Zusammengefasster Wert für: 1,89 mol-% Propan; 0,39 mol-% n-Butan (C₄H₁₀); 0,05 mol-% n-Pentan (C₅H₁₂); 0,02 mol-% n-Hexan (C₆H₁₄)

Bei der Verbrennung des Erdgases mit der Zusammensetzung aus Tab. 6 laufen folgende drei Verbrennungsreaktionen ab, bei denen als Produkt Kohlendioxid und Wasser entsteht.



Anhand der Reaktionen aus Gl. 17 bis Gl. 19 kann der Mindestbedarf an Sauerstoff $O_{2,min}$ für die Verbrennung von einem kmol Brennstoff berechnet werden. Dieser ergibt sich als Summe der Produkte aus dem molaren Anteil $x_{i,B}$ der jeweiligen Brennstoffkomponenten und dem molaren Verhältnis von Sauerstoff zur jeweiligen Gaskomponente (Gl. 20).

$$O_{2,min} = \sum x_{i,B} \cdot \frac{n_{O_2}}{n_{i,B}} \quad \text{Gl. 20}$$

Mit: $O_{2,min}$ = Mindestbedarf an Sauerstoff, kmol_{O₂}/kmol_{Brennstoff}; $x_{i,B}$ = molarer Anteil der Brennstoffkomponenten i; n_{O_2} = Stoffmenge Sauerstoff, kmol; $n_{i,B}$ = Stoffmenge der Komponente i im Brennstoff, kmol

Der Mindestluftbedarf L_{min} für die Verbrennung wird über Gl. 21 ermittelt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die Luft zu 20,95 mol-% aus Sauerstoff und zu 79,05 mol-% aus sogenanntem Luftstickstoff besteht, dem alle übrigen Bestandteile der Luft in Form von Stickstoff zugerechnet werden.

$$L_{min} = \frac{O_{2,min}}{x_{O_2,L}} \quad \text{Gl. 21}$$

Mit: $x_{O_2,L}$ = Molenbruch von Sauerstoff in der Luft

Damit jedes brennbare Molekül im Brennstoff vollständig oxidieren kann, wird der Verbrennung nicht nur die erforderliche Mindestluftmenge zugeführt. Das Verhältnis der tatsächlich zugeführten Luft und der Mindestluftmenge wird als Luftverhältnis λ bezeichnet, dessen Wert für die meisten technischen Feuerungen bei 1,1 bis 1,3 liegt [61, S. 290]. Das Produkt aus dem Mindestluftbedarf und dem Luftverhältnis λ ergibt entsprechend Gl. 22 den Luftbedarf L der Verbrennung.

$$L = L_{min} \cdot \lambda \quad \text{Gl. 22}$$

Mit: L = Luftbedarf, kmol_{Luft}/kmol_{Brennstoff}; λ = Luftverhältnis

In Tab. 7 ist der Sauerstoffbedarf der einzelnen Reaktionen sowie der daraus resultierende Luftbedarf L für den mittleren Wert von $\lambda = 1,2$ zusammengefasst. Außerdem werden die Zusammensetzung des Verbrennungsgases, bezogen auf die eingesetzte Brennstoffmenge $\psi_{i/B}$, unter Berücksichtigung der Verbrennungsgleichungen Gl. 17 bis Gl. 19 als auch die Anteile aus der Luft dargestellt.

Tab. 7: Verbrennungsschema für H-Erdgas mit Luftzahl $\lambda=1,2$.

Brennstoff (B)	$x_{i,}$ kmol/kmol _B	Sauerstoffbedarf, Kmol _{O₂} /kmol _B	Zusammensetzung des Verbrennungsgases $\psi_{i/B}$, kmol _i /kmol _B			
			CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
CH ₄	0,8625	1,725	0,862	1,725		
C ₂ H ₆	0,0856	0,2996	0,171	0,256		
C ₃ H ₈	0,0235	0,1175	0,070	0,094		
CO ₂	0,0191		0,019			
N ₂	0,0093					
		$\Sigma=O_{\min}=2,1421$				
Luft		Luftbedarf L, kmol _L /kmol _B				
O ₂	0,2095	10,224			0,428	
N ₂	0,7905	(für $\lambda=1,2$)				9,708
		Summe	1,123	2,0758	0,428	9,708

Die molare Wärme Q_m , die bei der Verbrennung von einem kmol Gas in der Brennkammer genutzt werden kann, wird aus der Differenz der molaren Enthalpie H'_m , der in die Brennkammer eintretenden Stoffe und der molaren Enthalpie des aus der Brennkammer austretenden Verbrennungsgases H''_m berechnet. An dieser Stelle wird die molare Wärme Q_m ohne die Kondensation des Wasserdampfs im Verbrennungsgas berechnet, da das betrachtete Temperaturniveau, auf dem der Brenner Wärme liefern soll, deutlich über dem Taupunkt des Wassers (z.B. für Verbrennungsgas aus Tab. 7 bei 54°C) liegt.

$$Q_m(T_L, T_V, \lambda) = H'_m(T_L, \lambda) - H''_m(T_V, \lambda) \quad \text{Gl. 23}$$

Mit: Q_m = molare Wärme des Brennstoffes, kJ/kmol_{Brennstoff}; H'_m = molare Enthalpie der in die Brennkammer eintretenden Stoffe, kJ/kmol; H''_m = molare Enthalpie des aus der Brennkammer austretenden Verbrennungsgases, kJ/kmol; T_L = Lufttemperatur, K; T_V = Verbrennungstemperatur, K

Die molare Enthalpie der in die Brennkammer eintretenden Stoffe setzt sich aus der Enthalpie des Erdgases $H_{um,E}$ und der Luft zusammen. Die molare Enthalpie der Luft ist abhängig von der Menge und damit von λ sowie der Temperatur T_L , mit der diese der Verbrennung zugeführt wird. In der Praxis ist es üblich bei Gasbrennern, die Wärme auf einem hohen Temperaturniveau liefern, die Verbrennungsluft über einen Wärmetauscher durch die Verbrennungsgase vorzuwärmen. Die Enthalpie der eintretenden Stoffe als Funktion des Luftverhältnisses λ und der Temperatur T_L wird über Gl. 24 berechnet.

$$H'_m(T_L, \lambda) = H_{um} + L_{min} \cdot \lambda \cdot [H_{mL}(T_L) - H_{mL}(T_0)]$$

$$= H_{um} + L_{min} \cdot \lambda \cdot [\bar{C}_{p,mL}(T_L) \cdot T_L - \bar{C}_{p,mL}(T_0) \cdot T_0]$$
Gl. 24

Mit: $T_0 = 25 \text{ °C}$; T_L = Temperatur Verbrennungsluft, °C; $\bar{C}_{p,mL}(T)$ = Temperaturabhängige mittlere molare Wärmekapazität der Luft; kJ/Kmol °C

Die molare Enthalpie nach der Verbrennung H'' entspricht der molaren Wärme, die durch das Abgas verloren geht ($Q_{m,A}$) und kann nach Gl. 25 berechnet werden. H'' ist abhängig von der Temperatur und der Stoffmenge des Verbrennungsgases, wobei die Stoffmenge des Verbrennungsgases n_V mit λ variiert. Der Wert für n_V/n_B bei $\lambda=1,2$ ergibt sich aus der Summe aller Bestandteile des Verbrennungsgases, die in Tab. 7 aufgeführt sind.

$$H''_m(T_V, \lambda) = \frac{n_V}{n_B} [H_{mV}(T_V) - H_{mV}(T_0)] = \frac{n_V}{n_B} [\bar{C}_{p,mV}(T_V) \cdot T_V - \bar{C}_{p,mV}(T_0) \cdot T_0] = Q_{m,A}$$
Gl. 25

Mit: $T_0 = 25 \text{ °C}$; T_L = Temperatur Verbrennungsluft in °C; $\bar{C}_{p,mV}(T)$ = Temperaturabhängige mittlere molare Wärmekapazität des Verbrennungsgases, kJ/Kmol °C; n_V = Stoffmenge der Verbrennungsgase, kmol; n_B = Stoffmenge des Brennstoffes, kmol

Die mittlere molare Wärmekapazität des Verbrennungsgases setzt sich aus der Summe der Produkte des Molanteils und der Wärmekapazität der einzelnen Bestandteile im Verbrennungsgas zusammen (siehe Gl. 26).

$$\bar{C}_{p,mV} = \sum_{i,V} x_{i,V} \cdot \bar{C}_{p,mV,i}(T)$$
Gl. 26

Mit: $x_{i,V}$ = Molenbruch der Komponente i im Verbrennungsgas; $\bar{C}_{p,mV,i}$ = mittlere molare Wärmekapazität der Komponente i des Verbrennungsgases, kJ/mol K

Die Temperaturabhängigkeit der mittleren molaren Wärmekapazität kann für die jeweilige Komponente über Gl. 27 mit den Werten aus Tab. 8 berechnet werden.

$$\bar{C}_{p,mV,i} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^5$$
Gl. 27

Tab. 8: Koeffizienten zur Berechnung der mittleren molaren Wärmekapazität zwischen den Temperaturen $T = 0 \text{ °C}$ und T in °C, abgeleitet von Daten aus [61, S. 318].

Komponente	A	B	C	D	E	F
N ₂	2,91E+01	-1,71E-04	4,79E-06	-3,27E-09	9,08E-13	-9,23E-17
O ₂	2,92E+01	4,23E-03	8,50E-07	-1,70E-09	6,39E-13	-7,67E-17
Luft	2,91E+01	3,42E-04	5,18E-06	-4,22E-09	1,40E-12	-1,70E-16
H ₂ O	3,34E+01	2,44E-03	4,94E-06	-2,89E-09	6,88E-13	-6,20E-17
CO ₂	3,60E+01	2,32E-02	-1,41E-05	5,48E-09	-1,18E-12	1,05E-16

Der feuerungstechnische Wirkungsgrad η_F des Gasbrenners berechnet sich aus der nutzbaren molaren Wärme Q_m , der Verbrennung (Gl. 23) und dem Heizwert des eingesetzten Brennstoffes, der an dieser Stelle dem Heizwert des H-Erdgases aus Tab. 6 entspricht, nach Gl. 28.

$$\eta_F = \left(\frac{Q_m(\lambda, T_L, T_V)}{H_{um,E}} \right) \quad \text{Gl. 28}$$

Der nutzbare Wärmestrom in kWh_{th} pro kmol Brennstoff ergibt sich aus Gl. 29 mit:

$$\dot{Q}_{m,kWh}(\lambda, T_L, T_V) = \frac{Q_m(\lambda, T_L, T_V)}{t} \quad \text{Gl. 29}$$

Mit: $t = 3600$ Sekunden; $\dot{Q}_{m,kWh}$ = molarer Wärmestrom, kWh_{th}/kmol_{Brennstoff}

Die spezifischen CO₂-Emissionen pro kWh_{th} nutzbarer Energie des Erdgasbrenners $E_{CO_2,B}$ können über Gl. 30 ermittelt werden.

$$E_{CO_2,B} = \frac{\psi_{CO_2,B} \cdot M_{CO_2}}{\dot{Q}_{m,kWh}(\lambda, T_L, T_V)} \quad \text{Gl. 30}$$

mit: $E_{CO_2,B}$ = CO₂-Emissionen pro kWh_{th} verbranntes Erdgas, gCO₂/kWh_{th};

$\psi_{CO_2,B}$ = Stoffmenge CO₂ pro Stoffmenge Brennstoff, kmol_{CO₂}/kmol_B (siehe Tab. 7); M_{CO_2} = Molare Masse von CO₂ = 44010 g/kmol

Die Masse an Erdgas, die für die Bereitstellung von einer kWh_{th} verbrannt werden muss, ergibt sich aus der molaren Masse des Erdgases dividiert durch die molare Wärmeleistung.

$$\dot{m}_{E,kWh}(\lambda, T_L, T_V) = \frac{M_E}{\dot{Q}_{m,kWh}(\lambda, T_L, T_V)} \quad \text{Gl. 31}$$

mit: $\dot{m}_{E,kWh}$ = Masse an Erdgas pro kWh_{th}, kg/kWh_{th};

M_E = Molare Masse des Erdgases = 18,54 kg/kmol

Die spezifischen CO₂-Emissionen für die Förderung, Aufbereitung und den Transport von deutschem Erdgas sind in Tab. 9 dargestellt und liegen insgesamt bei 245,29 gCO₂/kg_{H-Gas}.

Tab. 9: Spezifische CO₂-Emissionen der Erdgasbeschaffung für das Jahr 2010 [62, S. 48]; Massenbezogener Wert berechnet für das H-Gas aus Tab. 7.

Förderung	Aufbereitung	Transport	Summe
1 gCO ₂ /kWh _{H-Gas}	8 gCO ₂ /kWh _{H-Gas}	10 gCO ₂ /kWh _{H-Gas}	19 gCO ₂ /kWh _{H-Gas}
12,91 gCO ₂ /kg _{H-Gas}	103,28 gCO ₂ /kg _{H-Gas}	129,1 gCO ₂ /kg _{H-Gas}	245,29 gCO ₂ /kg _{H-Gas}

Somit berechnen sich die gesamten CO₂-Emissionen zur Bereitstellung einer kWh thermischer nutzbarer Leistung des Gasbrenners zusammengesetzt aus CO₂-Emissionen der Verbrennung und der Erdgasförderung mit:

$$E_{CO_2, B+F} = \frac{\psi_{CO_2, B} \cdot M_{CO_2}}{\dot{Q}_{m, kWh}(\lambda, T_L, T_V)} + \left(\frac{M_E}{\dot{Q}_{m, kWh}(\lambda, T_L, T_V)} \cdot 245,29 \frac{g_{CO_2}}{kg_{H-Gas}} \right) \quad \text{Gl. 32}$$

Zur Ermittlung der Gesamtemissionen der Wärmebereitstellung über den Wasserdampfkreislauf müssen noch Emissionen mit berücksichtigt werden, die durch die Strombereitstellung für die Speisewasserpumpe bedingt sind. Dazu wird Gl. 12 in Gl. 14 eingesetzt, mit dem spezifischen CO₂-Emissionswert des deutschen Strommixes multipliziert (606 g_{CO2}/kWh_{el}, siehe Kapitel 4.1.1) und zu Gl. 32 addiert.

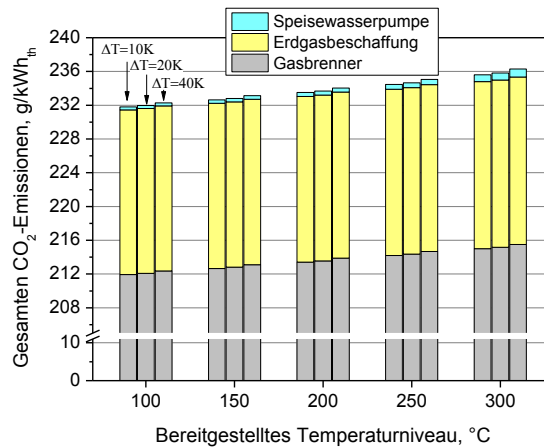
$$\begin{aligned} E_{CO_2, G} = & \frac{\psi_{CO_2, B} \cdot M_{CO_2}}{\dot{Q}_{m, kWh}(\lambda, T_L, T_V)} && \text{Verbrennung} \\ & + \left(\frac{M_E}{\dot{Q}_{m, kWh}(\lambda, T_L, T_V)} \cdot 245,29 \frac{g_{CO_2}}{kg_{H-Gas}} \right) && \text{Erdgasbereitstellung} \\ & + \left(\left(\frac{\dot{Q} \cdot 3600}{\Delta h_{V, H_2O}(T_D) \cdot \rho(T) \cdot 1000 \cdot \eta_P} \right) \cdot 606 \frac{g_{CO_2}}{kWh_{el}} \right) && \text{Strombedarf für Speisewasserpumpe} \end{aligned} \quad \text{Gl. 33}$$

mit: M_{CO2}= Molare Masse von CO₂ in g/kmol= 44010 g/kmol; M_E= Molare Masse des Erdgases kg/kmol= 18,54 kg/kmol; Q= Wärmestrom des Verdampfers, kWh

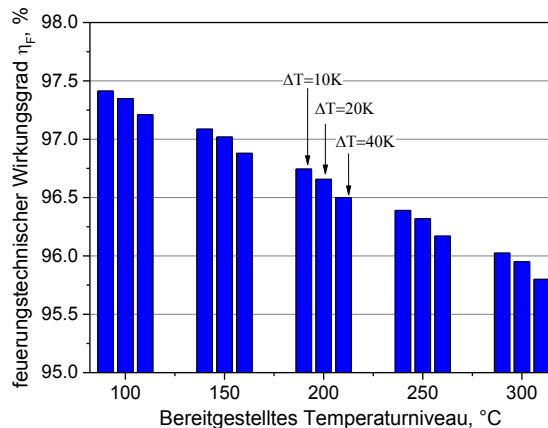
4.1.3.2 Einfluss der Betriebsparameter auf die CO₂-Emissionen

Für den in Abb. 29 beschriebenen Wasserdampfkreislauf wird im Folgenden der Einfluss der Mindesttemperaturdifferenz des Verdampfers und des Kondensators auf die CO₂-Emissionen und den feuerungstechnischen Wirkungsgrad betrachtet. Die Mindesttemperaturdifferenz, die bei der Wärmeübertragung erreicht werden kann, hat viele Einflussfaktoren. Diese sind Größe der Wärmetauscherfläche, des Materials, des Druckes und der Phasen, in denen die Ströme vorliegen und müssen für jeden individuellen Fall mit Berücksichtigung der Kosten des Wärmetauschers betrachtet werden. In Abb. 30 sind die spezifischen CO₂-Emissionen der Wärmebereitstellung für den Fall dargestellt, dass der Brenner Wärme auf einem 10, 20 oder 40 °C höheren Temperaturniveau liefert, als an der zu beheizenden Stelle benötigt wird. Diese Berechnung wurde für unterschiedliche Temperaturniveaus, die bereitgestellt werden sollen, durchgeführt. Für die Berechnung nach Gl. 33 wird festgelegt, dass das Luftverhältnis der Verbrennung λ= 1,2 beträgt und die Verbrennungsluft auf eine Temperatur von 50°C unterhalb der Verbrennungstemperatur durch einen

Wärmetauscher mittels der Abgase vorgeheizt wird. Anhand von Abb. 30 wird deutlich, dass die minimale Temperaturdifferenz zwischen Heiz- und Kühlmedium (Grädigkeit) der Wärmetauscher einen vernachlässigbaren Einfluss auf die gesamten CO₂-Emissionen der Wärmebereitstellung hat. Aus diesem Grund ist eine genauere Betrachtung der Wärmetauscher an dieser Stelle nicht nötig. Für die späteren Berechnungen wird festgelegt, dass der Gasbrenner Wärme auf einem 20 °C höheren Temperaturniveau liefert, als an der betreffenden Wärmesenke benötigt wird. Einen wesentlich stärkeren Einfluss auf die CO₂-Emissionen hat das generelle Temperaturniveau, auf dem der Gasbrenner Wärme liefert. Beispielsweise steigen die CO₂-Emissionen um 1,67 % wenn das Temperaturniveau von 100 auf 300 °C steigt.



A



B

Abb. 30: Gesamte CO₂-Emissionen (A) und feuerungstechnischer Wirkungsgrad der Gasbrenner (B) für unterschiedliche Temperaturdifferenzen der Wärmetauscher im Wasserdampfkreislauf und unterschiedliche Temperaturniveaus der Wärmebereitstellung; $\lambda = 1,2$; Druckdifferenz der Speisewasserpumpe 10 bar; Temperatur der Verbrennungsluft = $T_V - 50^\circ\text{C}$.

Auch der Druckverlust des Wasserdampfkreislaufes, den die Speisewasserpumpe überwinden muss, hat einen vernachlässigbaren Einfluss auf die CO₂-Emissionen der Wärmebereitstellung. Wie in Abb. 30 gezeigt, machen die CO₂-Emissionen für die Stromversorgung der Speisewasserpumpe, bei einem zu überwindenden Druckniveau von 10 bar, nur ca. 0,15 bis 0,40 % der gesamten CO₂-Emission zur Wärmebereitstellung aus.

4.1.3.3 Allgemeiner Emissionsfaktor für die Wärmebereitstellung

Für Prozesse, die nicht selbst innerhalb dieser Arbeit simuliert und ausgelegt werden, wird zur Ermittlung der CO₂-Emissionen für die Wärmebereitstellung ein Standardwert aus den oben beschriebenen Berechnungen zugrunde gelegt. Für das in Tab. 6 beschriebene H-Erdgas betragen die spezifischen CO₂-Emissionen 206,4 g_{CO2}/kWh_{Erdgas}. Nach Tab. 9 werden bei der Bereitstellung von einer Kilowattstunde Erdgas 19 g Kohlendioxid durch Förderung, Aufbereitung und Transport frei. Ausgehend davon, dass die Auslegung der Wärmeerzeugung nicht bekannt ist, wird der Wirkungsgrad η_F auf 96 % festgelegt. Dieser Wirkungsgrad liegt im Bereich höherer Temperaturen der in Abb. 30 berechneten Werte, soll aber an dieser Stelle die Verluste weiterer benötigter Komponenten zur Wärmeerzeugung mitberücksichtigen. Damit ergibt sich als Standardwert für die Emissionen der Wärmebereitstellung:

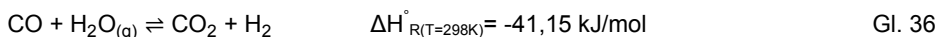
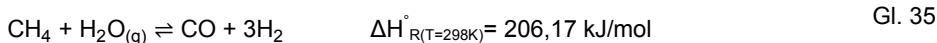
$$E_{CO_2,G} = \frac{(E_{CO_2,E} + E_{CO_2,B})}{\eta_F} = \frac{\left(206,4 \frac{g_{CO_2}}{kWh_{Erdgas}} + 19 \frac{g_{CO_2}}{kWh_{Erdgas}} \right)}{0,96} = 235 \frac{g_{CO_2}}{kWh_{th}} \quad \text{Gl. 34}$$

4.2 Rohstoffe

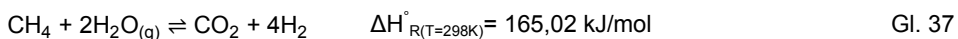
Im Folgenden werden die spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der Bereitstellung von Wasserstoff durch Dampfreformierung von Erdgas und die alkalische Elektrolyse entstehen, berechnet. Anschließend werden verschiedene Kohlendioxid-Quellen, die sich für die Bereitstellung von Kohlendioxid als Rohstoff eignen, betrachtet. Daraufhin erfolgt die Berechnung der spezifischen CO₂-Emissionen der Kohlendioxidbereitstellung aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerksprozessen, der Ammoniak-Synthese und aus der Umgebungsluft.

4.2.1 Wasserstoffherstellung über Dampfreformierung von Erdgas

Die kommerzielle Wasserstoffherstellung erfolgt zu 48% (Stand: 2007) aus Erdgas. Dabei ist die Dampfreformierung von Erdgas der Prozess mit dem höchsten Wirkungsgrad von durchschnittlich 80 bis 85 % für Großanlagen, gefolgt von der partiellen Oxidation mit 66 bis 76 % und der autothermen Reformierung mit 66 bis 73 % [63]. Aufgrund des hohen Marktanteils und des hohen Wirkungsgrades wird die Dampfreformierung von Erdgas als Referenz für die konventionelle Methode der Wasserstoffherzeugung in dieser Arbeit betrachtet. Bei der Dampfreformierung wird das Erdgas zunächst entschwefelt und reagiert bei 700 bis 850 °C und 3 bis 25 bar in einer endothermen Reaktion gemäß Gl. 35 mit Wasserdampf zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Durch die parallel ablaufende exotherme Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 36) wird die Ausbeute an Wasserstoff durch die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser erhöht.



Das Gas wird daraufhin abgekühlt und zur Vervollständigung der Wassergas-Shift-Reaktion einem zweistufigen Shift-Reaktor zugeführt. Die benötigte Energie für die endotherme Nettoreaktion Gl. 37 wird dabei durch die Verbrennung eines Teils des Erdgasstroms bereitgestellt. Der Wasserstoff wird anschließend in einer Druckwechselabsorption von 5.450 g Kohlendioxid pro produziertem Kilogramm Wasserstoff (entsprechend Gl. 37) abgetrennt [64].



Zur Berechnung der spezifischen energieverbundenen CO₂-Emissionen bei der Produktion von Wasserstoff über die Dampfreformierung von Erdgas, werden Daten für eine typische Anlage der Linde AG mit einer Kapazität von 50.000 m³i.N./h herangezogen, die in Tab. 10 zusammengefasst sind [65]. Abhängig davon, ob die Wärme der Dampfreformierung zur Dampferzeugung genutzt wird oder nicht, werden 142,96 beziehungsweise 165,61 MJ_{th}/kg_{H₂} an Energie in Form von Erdgas benötigt. Unter der Annahme, dass das Erdgas komplett aus Methan besteht, werden entsprechend Gl. 37 für die Produktion von einem Kilogramm Wasserstoff 1,98 kg Methan als Rohstoff benötigt.

Tab. 10: Betriebsparameter einer Dampfreformierungsanlage von Erdgas zur Wasserstoffbereitstellung der Linde AG [65].

Wasserstoff	
Kapazität	50.000 m ³ i.N./h → 4495 kg/h
Druck	25 bar
Reinheit	99,9 mol-%
Erdgas als Rohstoff und Brennstoff	
Ohne Dampferzeugung	165,61 MJ _{th} /kg _{H₂} (η=72,4%)
Mit Dampferzeugung; 31 T/h => 6,89 kg/kg _{H₂} @ 390°C, 40 bar	142,96 MJ _{th} /kg _{H₂} (η=83,9%) (davon Rohstoff: 99 MJ _{th} /kg _{H₂})
Zusätzlicher Energiebedarf	
Elektrischer Energiebedarf	0,189 kWh _{el} /kg _{H₂}

Unter der Voraussetzung, dass die überschüssige Energie der Reformierung zur Dampferzeugung benutzt wird und damit der Energiebedarf der Dampfreformierung zugerechnet wird, müssen noch 43,96 MJ/kg_{H₂} beziehungsweise 12,21 kWh/kg_{H₂} in Form von Wärme durch die Verbrennung von Erdgas bereitgestellt werden. Für die spezifischen CO₂-Emissionen wird an dieser Stelle der allgemeine Emissionsfaktor aus Kapitel 4.1.3.3 mit 235 g_{CO₂}/kWh_{th} angesetzt. Damit entstehen durch die Bereitstellung der Wärme inklusive der Erdgasbeschaffung 2.869 g_{CO₂}/kg_{H₂}. Da die Anlage zusätzlich 99 MJ_{th}/kg_{H₂} beziehungsweise 27,5 kWh/kg_{H₂} Erdgas als Rohstoff benötigt, müssen die Emissionen für die Bereitstellung des Erdgases gemäß Tab. 9 mit 19 g_{CO₂}/kWh_{Erdgas} berücksichtigt werden. Daraus resultieren für die Rohstoffbereitstellung insgesamt 523 g_{CO₂}/kg_{H₂}. Die Anlage der Linde AG benötigt zusätzlich einen elektrischen Energiebedarf von 0,189 kWh_{el}/kg_{H₂}. Bei Deckung des elektrischen Energiebedarfs durch den deutschen Strommix (606 g_{CO₂}/kWh_{el}, siehe Kapitel 4.1.1) werden 115 g_{CO₂}/kg_{H₂} frei. Werden zusätzlich noch die Prozessemissionen in Höhe von 5.450 g_{CO₂}/kg_{H₂} (siehe Gl. 37) berücksichtigt, ergeben sich für die Herstellung von Wasserstoff über die Dampfreformierung von Erdgas spezifische CO₂-Emissionen in Höhe von 8.957 g_{CO₂}/kg_{H₂}. In Tab. 11 sind die einzelnen Anteile der CO₂-Emissionen zusammengefasst. Die Kosten für die zentrale Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung von Erdgas betragen nach Grube et al. [66] für Wasserstoff mit einer Reinheit von 99.999 mol-% abhängig von der Größe der Produktionsanlage und dem Erdgaspreis, zwischen 0,7 und 2,1 €/kg_{H₂}.

Tab. 11: Zusammenfassung der spezifischen CO₂-Emissionen für die Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung von Erdgas; Berechnungen basieren auf einer Anlage der Linde AG [65].

	Verbrauch pro kg _{H₂}	Spezifische CO ₂ -Emissionen	CO ₂ -Emissionen, g _{CO₂} /kg _{H₂}
Erdgas als Rohstoff	27,5 kWh _{th}	Erdgasvorkette: 19 g _{CO₂} /kWh (Kapitel 4.1.3.1, Tab. 9)	523
Wärme	12,21 kWh _{th}	Gasbrenner: 235 g/kWh _{th} , inklusive Gasbereitstellung (Kapitel 4.1.3.3)	2869
Strom	0,189 kWh _{el}	Strommix: 606 g _{CO₂} /kWh (Kapitel 4.1.1)	115
			Prozessemissionen (Gl. 37): 5.450
			Summe: 8.957

4.2.2 Wasserstoffherstellung über alkalische Elektrolyse

Die alkalische Elektrolyse mit Kaliumhydroxid ist eine kommerziell verfügbare Technologie zur Erzeugung von Wasserstoff. Kommerzielle alkalische Elektrolyseure erreichen einen Wirkungsgrad von 55 bis 75 %, bezogen auf den Heizwert [63]. Folgende Reaktionen finden in der Elektrolysezelle statt:

Elektrolyt:	$4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{OH}^-$	Gl. 38
Kathode:	$4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2$	Gl. 39
Anode:	$4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	Gl. 40
Summe:	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$	Gl. 41

Als Referenz-Elektrolyseur zur Berechnung der spezifischen CO₂-Emissionen wird ein System der Firma ELB Elektrolysetechnik GmbH mit einer Kapazität von 200 bis 1400 Nm³/h Wasserstoff betrachtet, dessen Betriebsparameter in Tab. 12 zusammengefasst sind [67].

Tab. 12: Betriebsparameter eines alkalischen Elektrolyseurs der Firma ELB Elektrolysetechnik GmbH mit einer Kapazität von 200 bis 1400 m³i.N./h.

Wasserstoffkapazität	200 bis 1400 m ³ i.N./h
Zelltyp	Bipolare Zellanordnung nach dem Filterpressenprinzip
Elektrolyt	25 % KOH (Kaliumhydroxid)
Betriebsdruck	30 bar
Reinheit des Wasserstoffes	99,9 Vol.-%
Elektrischer Energiebedarf	4,3 – 4,65 kWh/m ³ H ₂ i.N. => 47,83-51,72 kWh/kg _{H₂}
Wirkungsgrad (LHV)	≈ 65 bis 70%

Unter der Annahme, dass der Elektrolyseur am Betriebspunkt mit dem höheren Wirkungsgrad betrieben wird, werden entsprechend Tab. 12 zur Produktion von einem Kilogramm Wasserstoff 47,83 kWh_{el} benötigt. Abhängig davon, ob der Elektrolyseur durch elektrische Energie aus dem deutschen Strommix oder mit Strom aus erneuerbaren Energien (siehe Kapitel 4.1.2) betrieben wird, ergeben sich spezifische energiebezogene CO₂-Emissionen von 28,98 kg_{CO₂}/kg_{H₂} beziehungsweise von 0,0 kg_{CO₂}/kg_{H₂}.

Da die Stromgestehungskosten [68] von Onshore-Windkraftanlagen mit 4,5 bis 10,7 €-Cent unterhalb derer von Photovoltaik-Anlagen mit 7,8 bis 14,2 €-Cent/kWh_{el} und Biogasanlagen mit 13,5 bis 21,5 €-Cent/kWh_{el} liegen, werden auch die Kosten der Wasserstoffherstellung durch mit Windstrom betriebener Elektrolyse niedriger sein. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich die Wasserstoffkosten für mit Windstrom betriebener Elektrolyse betrachtet, die nach Grube et al. [66] für zentrale alkalische Elektrolyse durchschnittlich 5,22 €/kg_{H₂} betragen.

4.2.3 Kohlendioxid

Kohlendioxid tritt als Verbrennungsprodukt von fossilen Brennstoffen in unzähligen Quellen auf. Die Hauptquellen sind dabei die Stromerzeugung durch fossile Brennstoffe, die Industrie, Haushalte und der Transportsektor. Das emittierte Kohlendioxid aus diesen Quellen liegt nicht in reiner Form vor und muss, bevor es als Rohstoff in der chemischen Industrie genutzt werden kann, aus den emittierten Gasströmen entfernt werden. Nach dem „IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage“ werden große stationäre Quellen für die Abtrennung von Kohlendioxid bevorzugt sowie Quellen, bei denen CO₂ mit einem hohen Partialdruck beziehungsweise einer hohen Konzentration im Gasstrom vorliegt [69, S. 75-104]. In Tab. 13 sind die stationären größten CO₂-Quellen mit deren CO₂-Konzentration im Gasstrom, der emittierten Gesamtmasse und der durchschnittlichen emittierten Masse CO₂ pro Quelle, für das Jahr 2002 aufgeführt. Als geeignete Quelle für Kohlendioxid erweisen sich kohlebefeuerte Kraftwerksprozesse aufgrund der hohen durchschnittlichen Masse von 3,94 Mt_{CO2}/a pro Kraftwerk. Hinzu kommt, dass sich die Konzentration von CO₂ mit 12 bis 15 Vol.-% im Vergleich zu den anderen Quellen im oberen Bereich befindet. Ein weiteres Argument für kohlebefeuerte Kraftwerksprozesse als zukünftige CO₂-Quellen liefert der World Energy Outlook [1]. Zur Reduzierung der anthropogenen CO₂-Emissionen bei der Stromerzeugung soll neben der Steigerung der Effizienz auch die Abtrennung von CO₂ aus den Rauchgasen beitragen. Damit stehen in Zukunft große Mengen an CO₂ zur Verfügung, die neben der Speicherung in geologischen Formationen auch zum Teil als Rohstoff genutzt werden können.

Die Ammoniak-Synthese stellt eine weitere interessante CO₂-Quelle dar, da das Kohlendioxid prozessbedingt durch Druckwechselabsorption abgetrennt wird und somit bereits in reiner Form vorliegt [70]. Dieses CO₂ wird bereits zum Großteil (57% im Jahre 2012) für die Harnstoff-Synthese verwendet [14, 15].

Tab. 13: Profil von stationären CO₂-Quellen mit mehr als 0,1 Mt_{CO2}/a; Werte gelten weltweit für das Jahr 2002 [69, S. 75-104].

Prozess	CO ₂ -Konzentration im Gasstrom, Vol.-%	Gesamtmasse, Mt _{CO2} /a	Durchschnittliche Masse pro Quelle, Mt _{CO2} /a
Stromerzeugung durch Verbrennung von:			
Kohle	12-15	7984	3,94
Erdgas (Gasturbine)	3	759	0,77
Erdgas (Brenner)	7-10	752	1,01
Heizöl (leicht)	8	654	1,12
Heizöl (schwer)	3	326	0,55
Industrie			
Raffinerien	3-13	798	1,25
Zementherstellung	20	932	0,79
Eisen- und Stahlherstellung	15	> 1000	3,5
Ethylen	12	258	1,08
Ammoniak	100	113	0,58

4.2.3.1 Kohlendioxid aus fossilen Kraftwerksprozessen

Derzeit existieren drei Routen zur Kohlendioxidabtrennung aus fossilen Kraftwerksprozessen [5, S. 45-82] [71, S. 1-33].

- Bei der **Post-Combustion Capture** wird das CO₂ aus dem Rauchgas nach dem Verbrennungsprozess abgetrennt. Dies kann durch physikalische Adsorption oder chemische Absorption des CO₂ erfolgen sowie durch CO₂-selektive CO₂/N₂-Polymere Membranen.
- Bei der **Oxyfuel-Combustion** wird anstelle von Luft reiner Sauerstoff mit rezykliertem Kohlendioxid bei der Verbrennung genutzt. Daraus resultiert ein Rauchgas mit einer hohen CO₂-Konzentration ohne den sonstigen großen Anteil an Stickstoff. Die Bereitstellung des reinen Sauerstoffs kann aus der Umgebungsluft durch kryogene Luft oder durch Membranverfahren erfolgen.
- Bei der **Pre-Combustion** wird das Kohlendioxid vor der eigentlichen Verbrennung abgetrennt. Dazu wird beim IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) Kraftwerksprozess CO₂ aus dem reformierten Synthesegas einer Vergasungsanlage abgetrennt. Die Abtrennung kann mittels Membranverfahren beziehungsweise durch Adsorption oder Absorption erfolgen.

Die Abtrennung von CO₂ führt bei allen Routen zu einer Reduzierung des Wirkungsgrades der Stromerzeugung, wodurch die spezifischen CO₂-Emissionen pro Kilowattstunde produziertem Strom ansteigen (vergleiche Tab. 14).

Tab. 14: Vergleich verschiedener Kraftwerkskonzepte mit CO₂-Abtrennung [72].

	Post-Combustion¹	Pre-Combustion	Oxyfuel
Wirkungsgradverlust ² , %-Punkte	9 bis 14	6 bis 11	7 bis 11
CO ₂ -Vermeidungskosten, €/t _{CO2} (ohne Transport und Lagerung)	25 bis 45	20 bis 40	20 bis 40
Nachrüstbarkeit	+	-	(+)
Verfügbarkeit	+	(+)	(+)
Komplexität	+	-	+
Lastflexibilität	+	(+)	(+)
Reinheit des CO ₂ -Produktstroms	+	(-)	(-)

+ = Vorteil; - = Nachteil, () bedingt zutreffend bzw. noch in der Entwicklung

¹mittels Reaktivabsorption

²Nettowirkungsgradverlust inklusive CO₂-Kompression für ein kohlebefeuetes Dampfkraftwerk

Diese zusätzlichen Emissionen werden dem abgetrennten CO₂ angerechnet, um die spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen für die CO₂-Bereitstellung zu ermitteln. In dieser Arbeit wird die Route „Post-Combustion“ über chemische Absorption zur Ermittlung der spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen der CO₂-Abtrennung betrachtet. Die chemische Absorption von CO₂ weist zwar den höchsten Energiebedarf der Abtrennrouten auf, jedoch hat die chemische Wäsche den entscheidenden Vorteil, dass diese bei existierenden Kraftwerksprozessen mit relativ wenig Aufwand nachgerüstet werden kann. Außerdem führt diese zu hoch reinem CO₂ von > 99,9 mol-% und ist technisch bereits verfügbar (Tab. 14) [72]. Membranverfahren können zur Abtrennung

von CO₂ aus dem Rauchgas an bestehende Kraftwerke nachgerüstet werden. Ein Vorteil gegenüber der chemischen Wäsche ist der niedrigere Wirkungsgradverlust bei der Stromerzeugung, jedoch liefert dieses Verfahren nur etwa 95 mol-% reines CO₂ und ist hinsichtlich des Entwicklungsstandes der chemischen Absorption noch nicht ausgereift [73]. Zur Berechnung der CO₂-Emissionen der CO₂-Bereitstellung wird das Referenzkraftwerk NRW, ein steinkohlebefeuetes Dampfkraftwerk mit und ohne CO₂-Abtrennung, betrachtet, dessen Betriebsparameter in Tab. 15 dargestellt sind.

Tab. 15: Betriebsparameter des Referenzkraftwerks NRW ohne [74] und mit CO₂-Abtrennung [75].

Variante	Referenzkraftwerk NRW	
	Ohne CO ₂ -Abtrennung	Chemische Wäsche (30 Gew.-% MEA)
Feuerungswärmeleistung, MW _{th}	1.210 MW _{th}	
Wirkungsgrad, %	45,9	38,63
Wirkungsgradverlust, %-Punkte	-	7,27 ¹
Netto-Leistung, MW _{el}	556	468
Kohlemassenstrom, kg/s	49	
Kohle	Klein-Kopje	
Spezifische Emissionen der Kohle, kg _{CO2} /MWh _{th}	353	
Gesamte CO ₂ -Emissionen, kg/h	426994	
Spezifische CO ₂ -Emissionen der Stromerzeugung, kg _{CO2} /kWh _{el}	0,769 ² 0,784 ³	
CO ₂ -Abtrenngrad, %	-	90
CO ₂ -Reinheit, mol-%	13,5	99,95
Spezifische CO₂-Emissionen der CO₂-Abtrennung, kg_{CO2e}/kg_{CO2a}	-	0,1760² 0,1795³

¹ ohne CO₂-Kompression und Speicherung; ² ohne Brennstoffbeschaffung; ³ inklusive Brennstoffbeschaffung

Anhand von Gl. 42 und den Daten aus Tab. 15 können die spezifischen CO₂-Emissionen inklusive Brennstoffbeschaffung in Höhe von 179,5 g_{CO2} pro abgetrenntem Kilogramm Kohlendioxid berechnet werden. Dazu wird in Gl. 42 berücksichtigt, dass durch den Energiebedarf der CO₂-Abtrennung die Netto-Leistung des Kraftwerkes bei gleichbleibender Feuerungswärmeleistung abnimmt und der daraus resultierende Anstieg der spezifischen Emissionen der Stromerzeugung dem abgetrennten CO₂ angerechnet wird.

$$E_{CC} = \frac{(P_{\text{netto,Ref}} - P_{\text{netto,CC}}) \cdot 1000}{m_{\text{CO}_2, \text{Gesamt}} \cdot \zeta} \cdot E_S \quad \text{Gl. 42}$$

mit: E_{CC} = spezifische Emissionen der CO₂-Abtrennung, kg_{CO2e}/kg_{CO2a}; $P_{\text{netto,Ref}}$ = Nettoleistung des Kraftwerks ohne CO₂-Abtrennung, MW_{el}; $P_{\text{netto,CC}}$ = Nettoleistung des Kraftwerks mit CO₂-Abtrennung MW_{el}; E_S = spezifische Emissionen der Stromerzeugung, kg_{CO2}/kWh_{el}; ζ = CO₂-Abtrenngrad, %; $m_{\text{CO}_2, \text{Gesamt}}$ = Gesamte CO₂-Emissionen, kg/h

4.2.3.2 Kohlendioxid aus der Ammoniak-Synthese

Industriell wird Ammoniak über das Haber-Bosch-Verfahren hergestellt, das im Wesentlichen in drei Schritte unterteilt werden kann.

- Synthesegasherstellung
- Kompression
- Synthese von Ammoniak

Der Prozess wird an dieser Stelle anhand einer Anlage von ThyssenKrupp Uhde beschrieben, der in Abb. 31 schematisch dargestellt ist [76]. Genauere Informationen zu weiteren Prozessvarianten und die Entwicklungsgeschichte der Ammoniak-Synthese können aus [70] entnommen werden.

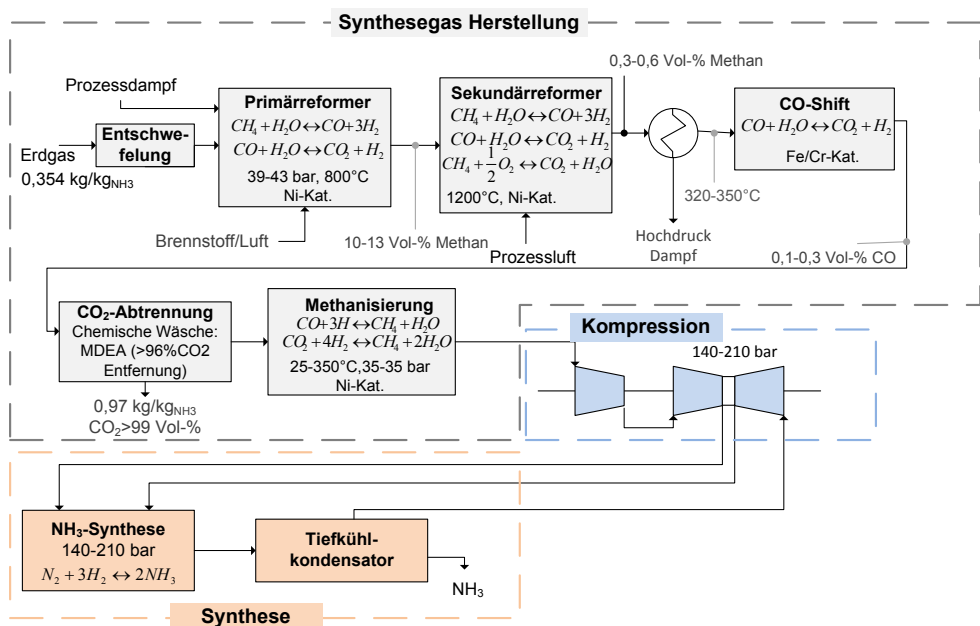
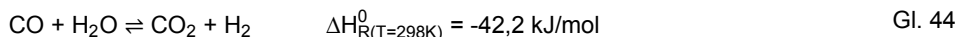
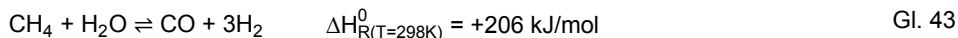


Abb. 31: Blockdiagramm der Ammoniak Synthese am Beispiel von ThyssenKrupp/Uhde.

Synthesegasherstellung

Das Ziel der Synthesegasherstellung ist ein stöchiometrisches Gemisch aus N₂ und H₂ mit dem Verhältnis von 1:3. Dabei wird bei etwa 77 % der Prozesse (stand 1998) der Wasserstoff durch Erdgasreformierung erzeugt [70, S. 46]. Dazu muss in einem ersten Schritt das Erdgas entschwefelt werden, da die nickelhaltigen Katalysatoren im Reformer ansonsten deaktiviert werden. Bei der Dampfreformierung wird in einem Primärreformer das gereinigte Erdgas mit Wasserdampf in einer endothermen Reaktion zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgesetzt (Gl. 43). Nebenbei läuft auch die Wassergas-Shift Reaktion entsprechend der Gleichgewichtseinstellung bei gegebenem Druck und

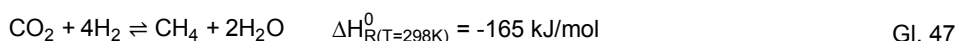
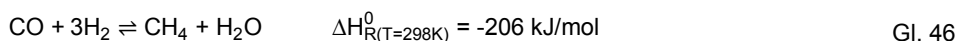
Temperatur (Gl. 44) ab. Die Reformierung wird bei 39 bis 43 bar und ungefähr 800 °C durchgeführt. Um die hohen Temperaturen zu erreichen, wird der Reformer mit Erdgas befeuert. Das Reformat verlässt den primären Reformer mit 10 bis 13 Vol.-% nicht umgesetztem Methan und wird in den Sekundärreformer geleitet.



Um die Reaktion zu vervollständigen und für die später folgende Ammoniak Synthese das gewünschte stöchiometrische H₂/N₂-Verhältnis von 2,95 zu erreichen, wird im zweiten Reformer Prozessluft zugeführt. Dabei verbrennt ein Teil des Gasgemisches (Gl. 45) und Temperaturen von 1200°C führen zur fast vollständigen Umsetzung des Erdgases.



Das Gas vom Sekundärreformer wird über einen Wärmetauscher abgekühlt, der Hochdruckdampf erzeugt. Der Dampf kann beispielsweise bei der Regeneration des Lösungsmittels für die CO₂-Abtrennung genutzt werden. Der Kohlenmonoxidanteil des auf ca. 320 bis 350 °C [70, S. 52] abgekühlten Gases wird im Shift-Reaktor an einem Eisen-Chrom Katalysator auf 0,1 bis 0,3 Vol.-% reduziert (Gl. 44). Anschließend erfolgt eine chemische Absorption von CO₂ mit N-Methyldiethanolamin (MDEA). Der größte Energiebedarf der Absorption besteht in der Regeneration des Lösungsmittels im Desorber. Restliche Anteile von größtenteils entferntem CO₂ und CO werden anschließend durch eine Methanisierungsreaktion, entsprechend Gl. 46 und Gl. 47, bei 250 bis 350 °C und 25 bis 35 bar an einem Nickel-Katalysator entfernt. Dieser Schritt ist nötig, da diese Komponenten schädlichen Einfluss auf den Katalysator der Ammoniak-Synthese haben [70, S. 56].

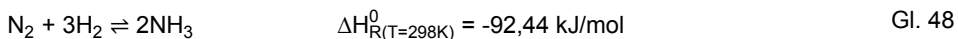


Kompression

Wie es für moderne Anlagen üblich ist, wird auch bei der Ammoniak-Synthese die Anzahl an Kompressoren möglichst gering gehalten. Die hier beschriebene Anlage von ThyssenKrupp Udde beinhaltet zwei Kompressor-Kaskaden mit Zwischenstufenkühlung auf einer Antriebswelle. Sowohl das Synthesegas als auch das rezyklierte Gas wird somit auf den Reaktionsdruck von 140 bis 201 bar gebracht [76, S. 58-62].

Ammoniak-Synthese

Die Ammoniak-Synthese erfolgt nach dem Haber-Bosch-Verfahren durch die Reaktion von Stickstoff und Wasserstoff (Gl. 48).



Da die Reaktion thermodynamisch limitiert ist, werden bei einem Reaktordurchlauf nur etwa 25 bis 35 % des Synthesegases zu Ammoniak umgesetzt [70, S. 62]. Deshalb wird das entstandene Ammoniak durch Kondensation vom nicht reagierten N₂ und H₂ abgetrennt. Die nicht umgesetzten Edukte werden wieder auf den Reaktordruck von 140 bis 210 bar gebracht und erneut in den Reaktor eingespeist.

Berechnung der spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen

Zur Ermittlung der spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen der CO₂-Bereitstellung werden durchschnittliche Betriebsdaten der Ammoniak-Synthese von ThyssenKrupp Udhe herangezogen, die in Tab. 16 dargestellt sind [76].

Tab. 16: Betriebsparameter der Ammoniak-Synthese nach ThyssenKrupp Udhe [76].

Erdgas (Methan)	0,354 kg _{Erdgas} /kg _{NH₃}
Strombedarf	0,06 kWh _{el} /kg _{NH₃}
Wärmebedarf	3,327 kWh _{th} /kg _{NH₃}
CO ₂ als Nebenprodukt der Reaktion (Prozessemissionen)	0,97 kg _{CO₂} /kg _{NH₃}

In Tab. 17 sind die spezifischen CO₂-Emissionen für die Strom- und Wärmebereitstellung (nach Kapitel 4.1) zusammen mit den Verbrauchsdaten der Ammoniak-Synthese aufgeführt. Insgesamt werden durch die Energie- und Rohstoffbereitstellung 904 g_{CO₂}/kg_{NH₃} emittiert. Zusätzlich entstehen reaktionsbedingt noch weitere 970 g_{CO₂}/kg_{NH₃} als Nebenprodukt der Dampfreformierung.

Tab. 17: Parameter der energiebezogenen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Synthese.

	Verbrauch pro kg _{NH₃}	Spezifische CO ₂ -Emissionen	Emissionen, g _{CO₂} /kg _{NH₃}
Erdgas als Rohstoff	0,354 kg	Erdgasvorkette: 245,29 g _{CO₂} /kg (Kapitel 4.1.3.1, Tab. 9)	86,8
Wärme	3,327 kWh _{th}	Gasbrenner: 235 g/kWh _{th} , inklusive Gasbereitstellung (Kapitel 4.1.3.3)	781,8
Strom	0,06 kWh _{el}	Strommix: 606 g _{CO₂} /kWh (Kapitel 4.1.1)	36,4
			Prozessemissionen (Gl. 44): 970
			Summe: 1875

An dieser Stelle wird das bei der Reaktion anfallende Kohlendioxid nicht als Abfallprodukt, sondern als zweites Produkt neben Ammoniak angesehen. Nach der EN ISO 14044 wird in solchen Fällen ein Allokationsverfahren durchgeführt, bei dem die Emissionen, die während des Prozesses anfallen, auf beide Produkte entsprechend ihrer produzierten Menge aufgeteilt werden [77, S. 28-30]. Damit werden entsprechend dem Verhältnis der Produktionsmengen 50,76 % der CO₂-Emissionen (ohne CO₂ als Nebenprodukt) Ammoniak und 49,23 % der Emissionen Kohlendioxid zugeschrieben. Dies führt zu einer spezifischen energiebezogenen CO₂-Emission der CO₂-Bereitstellung durch die Ammoniak-Synthese von 446 g_{CO2e}/kg_{CO2a}.

4.2.3.3 Abtrennung von CO₂ aus der Umgebungsluft

Eine nahezu unerschöpfliche Quelle für CO₂ stellt die Atmosphäre der Erde dar. Im Januar 2014 betrug der Anteil an CO₂ in der Atmosphäre 397,80 ppm, was einer Masse von mehr als 3000 Gt_{CO2} entspricht [78]. Die Climeworks AG hat in Kooperation mit der Eidgenössischen Technischen Hochschule (ETH) Zürich und EMPA Material Science and Technology eine Demonstrationsanlage zur Abtrennung von CO₂ aus der Umgebungsluft entwickelt. Die Anlage hat derzeit eine Kapazität von 50 Tonnen CO₂ pro Jahr, die bis Mitte 2015 auf 1000 Tonnen CO₂ pro Jahr erhöht werden soll [79]. In Abb. 32 ist das Funktionsprinzip der Anlage zur Abtrennung von CO₂ aus der Atmosphäre dargestellt. Das Kohlendioxid wird bei Umgebungstemperatur aus der Luft an einem Adsorber aus N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilan und Nanofaser-Cellulose selektiv gebunden [80]. Zur Desorption des CO₂ wird das Adsorbermaterial aus dem Luftstrom entfernt und auf ca. 100 °C erwärmt. Dabei kann Kohlendioxid mit einer Reinheit von 99,9 mol-% gewonnen werden.

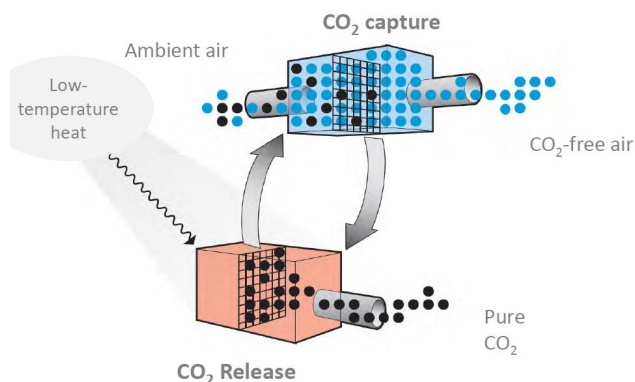


Abb. 32: Funktionsweise der Demonstrationsanlage der Climeworks AG zur CO₂-Abtrennung aus der Luft. Bild aus [79].

In Tab. 18 sind die Betriebsparameter der Demonstrationsanlage der Climeworks AG zur Abtrennung von CO₂ aus der Luft zusammengefasst. Die Anlage benötigt an thermischer

Energie ca. 1,5 bis 2,0 kWh_{th}/kg_{CO2} bei einer Temperatur von 100 °C und hat einen elektrischen Energiebedarf von 0,2 bis 0,3 kWh_{el}/kg_{CO2}. Ausgehend davon, dass die Wärmebereitstellung durch die Verbrennung von Erdgas auf einem Temperaturniveau von 100 °C erfolgt, können die dabei entstehenden CO₂-Emissionen nach Gl. 33 aus Kapitel 4.1.3 berechnet werden. Zusammen mit den spezifischen CO₂-Emissionen des deutschen Strommixes von 606 g_{CO2}/kWh (siehe Kapitel 4.1.1) liegen die spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen der Kohlendioxidabtrennung aus der Luft zwischen 469 und 646 g_{CO2e}/kg_{CO2a}.

Tab. 18: Betriebsparameter der Climeworks AG Demonstrationsanlage [79].

Wärmebedarf bei 100°C	1,5 bis 2,0 kWh _{th} /kg _{CO2}
Strombedarf	0,2 bis 0,3 kWh _{el} /kg _{CO2}
Kapazität	50 t _{CO2} /a
Benötigte Adsorberfläche	100 m ² pro 1000 t/a
CO ₂ -Reinheit	99,9 mol-%

4.3 Zusammenfassung

In Tab. 19 sind die spezifischen Emissionen für die Bereitstellung der Betriebsmittel Strom und Dampf/Wärme sowie für die Rohstoffe Wasserstoff und Kohlendioxid, die in Kapitel 4 anhand von Literaturdaten berechnet wurden, zusammengefasst.

Für die Berechnung der spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der Bereitstellung von Dampf zur Deckung des thermischen Energiebedarfs frei werden, konnte in Kapitel 4.1.3 Gl. 33 hergeleitet werden. Mittels dieser Gleichung ist es möglich, die CO₂-Emissionen eines erdgasbefeuerten Dampferzeugers in Abhängigkeit des Temperaturniveaus, auf dem die Wärme bereitgestellt wird, inklusive der Emissionen für die Erdgasbereitstellung zu berechnen. Des Weiteren wurde ein allgemeiner Emissionsfaktor für die Dampferzeugung beziehungsweise Wärmebereitstellung in Höhe von 235 g_{CO2}/kWh_{th} bestimmt. Dieser allgemeine Emissionsfaktor dient dazu, die CO₂-Emissionen für die Wärmebereitstellung von nicht eigens ausgelegten Prozessen abzuschätzen, deren genaue Parameter der Wärmeerzeugung nicht bekannt sind.

In Kapitel 4.2 konnte gezeigt werden, dass die spezifischen CO₂-Emissionen für die Wasserstoffbereitstellung je nach Herstellungsmethode und abhängig von der Art der Stromerzeugung stark variieren. Während bei der alkalischen Elektrolyse, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, keine energiebedingten CO₂-Emissionen entstehen, werden beim Betrieb des Elektrolyseurs mit Strom aus dem deutschen Strommix 28,98 kg_{CO2}/kg_{H2} und bei der konventionellen Herstellung über Reformierung von Erdgas 8,96 kg_{CO2}/kg_{H2} emittiert. Aus Sicht der anfallenden CO₂-Emissionen stellt somit die Wasserstoffherstellung über Elektrolyse, für den Fall, dass diese mit Strom aus dem deutschen Strommix betrieben wird, keine Alternative zur konventionellen Reformierung von Erdgas dar. Deswegen wird im später folgenden Kapitel 7 bei der

Berechnung der CO₂-Emissionen, die für die Bereitstellung des Rohstoffes Wasserstoff anfallen, nur der Fall der Herstellung über Elektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Energien und Erdgasreformierung betrachtet.

Tab. 19: Zusammenfassung der spezifischen CO₂-Emissionen.

		Spezifische CO ₂ -Emissionen
Betriebsmittel	Strom aus	
	dem deutschen Strommix	606 g _{CO2} /kWh _{el}
	erneuerbare Energien	0,00 g _{CO2} /kWh _{el}
	Dampf- bzw. Wärmebereitstellung für	
	ausgelegte Prozesse	über Gl. 33
	nicht ausgelegte Prozesse	235 g _{CO2} /kWh _{th}
Rohstoffe	Wasserstoff aus	
	Dampfreformierung von Erdgas	8.957 g _{CO2} /kg _{H2} (8,96 kg _{CO2} /kg _{H2})
	alkalischer Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien	0,00 g _{CO2} /kg _{H2}
	alkalischer Elektrolyse betrieben mit Strom aus dem deutschen Strommix	28.980 g _{CO2} /kg _{H2} (28,98 kg _{CO2} /kg _{H2})
	Kohlendioxid aus	
	dem Rauchgas fossiler Kraftwerksprozesse, abgetrennt mit MEA	179,5 kg _{CO2e} /kg _{CO2a}
	der Ammoniak-Synthese	446 g _{CO2e} /kg _{CO2a}
	der Umgebungsluft	469 bis 646 g _{CO2e} /kg _{CO2a}

Des Weiteren konnte in Kapitel 4.2.3 gezeigt werden, dass geeignete Quellen der Bereitstellung von Kohlendioxid als Rohstoff Rauchgas von kohlebefeueren Kraftwerksprozessen sowie die Ammoniak-Herstellung sind. Für die Abtrennung des Kohlendioxids aus dem Rauchgas des Referenzkraftwerkes NRW durch chemische Wäschen mittels Monoethanolamin konnten spezifische CO₂-Emissionen in Höhe von 179,5 kg_{CO2e}/kg_{CO2a} berechnet werden. Damit liegen die spezifischen CO₂-Emissionen unterhalb der 445 g_{CO2e}/kg_{CO2a}, die bei der Bereitstellung von Kohlendioxid aus der Ammoniak-Synthese anfallen. Auch die mittlerweile häufig diskutierte Gewinnung von CO₂ aus der Umgebungsluft weist mit 469 bis 646 g_{CO2e}/kg_{CO2a} höhere spezifische Emissionen als die Abtrennung aus dem Rauchgas von kohlebefeueren Kraftwerksprozessen auf. Damit stellt die Abtrennung von Kohlendioxid aus dem Rauchgas von kohlebefeueren Kraftwerksprozessen durch chemische Wäsche mit Monoethanolamin, unter den im Kapitel 4.2.3 betrachteten CO₂-Quellen, die mit den niedrigsten spezifischen CO₂-Emissionen dar. Für die in Kapitel 7 folgende Berechnung der CO₂-Bilanzen der CO₂-Nutzungsprozesse wird deshalb ausschließlich diese CO₂-Quelle betrachtet.

5 Grundlagen der Wirtschaftlichkeitsanalyse

Für die zukünftige Umsetzung eines CO₂-basierten Prozesses sind neben dem Kriterium, dass dieser CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen soll auch die Kosten, die bei der Herstellung des Produktes im Vergleich zum konventionellen Prozess anfallen, von Bedeutung. In diesem Kapitel werden die Grundlagen für die Wirtschaftlichkeitsanalyse, die in Kapitel 8 durchgeführt wird, geschaffen. Dazu wird an dieser Stelle eine Methode vorgestellt, die es ermöglicht, die Herstellkosten für ein chemisches Produkt zu berechnen.

Die Herstellkosten setzen sich dabei aus der kalkulatorischen Abschreibung und Verzinsung der Investitionssumme für den Bau der Anlage und den Kosten, wie beispielsweise für Personal, Betriebsmittel und Rohstoffe, zusammen. Abschließend werden die CO₂-Vermeidungskosten betrachtet, die auf Basis der Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen Prozesses unter Berücksichtigung von CO₂-Zertifikatspreisen berechnet werden können. Diese ermöglichen den direkten Vergleich der Kosten, die bei der Reduktion von CO₂-Emissionen durch die chemische Nutzung im Vergleich zu alternativen CO₂-Reduktionsoptionen entstehen.

5.1 Investitionssumme

Zur Ermittlung der Investitionssumme für den Neubau einer chemischen Anlage wird in dieser Arbeit die Bauteilkosten-Methode angewandt [81, S. 163-202]. Diese Methode führt die Investitionssumme auf die Anschaffungskosten C_p° der einzelnen Anlagenkomponenten zurück, die für den Basiszustand über Gl. 49 berechnet werden können. Im Basiszustand sind die Bauteile aus Kohlenstoffstahl gefertigt und für den Betrieb bei atmosphärischem Druck ausgelegt. Mit Hilfe von Zuschlagsfaktoren können die Kosten für höhere Betriebsdrücke und hochwertigere Fertigungsmaterialien, wie beispielsweise Edelstahl, berechnet werden. Bei der Kostenermittlung werden ausschließlich die Hauptkomponenten des Prozesses wie Pumpen, Kompressoren, Turbinen, Kolonnen, Reaktoren, Behälter, Gasbrenner und Wärmetauscher betrachtet.

$$C_p^\circ = 10^{K_1 + K_2 \log_{10}(Z) + K_3 [\log_{10}(Z)]^2} \quad \text{Gl. 49}$$

Mit: C_p° = Anschaffungskosten, US-\$; Z = Größenparameter; K = Koeffizienten aus Tab. 20.

In Tab. 20 sind die Koeffizienten K_1 bis K_3 aus Gl. 49 für unterschiedliche Bauteile aufgeführt. Mit Kenntnis des Größenparameters Z für das entsprechende Bauteil können die Kosten für den Grundzustand abgeschätzt werden.

Tab. 20: Daten zur Ermittlung der Anschaffungskosten der Bauteile im Basiszustand sowie der Gültigkeitsbereichs für die Berechnung [81, S. 951-968]. Daten gelten für das Jahr 2001.

Bauteil	Beschreibung	K_1	K_2	K_3	Z, Einheit	Min.	Max.
Kompressor	Radial, Axial, Kolben	2,2897	1,3604	-0,1027	Leistung, kW	450	3000
	Verdränger	5,0355	-1,8002	0,8253	Leistung, kW	18	950
Antrieb für Kompressor	geschlossener Motor	1,9560	1,7142	-0,2282	Wellenleistung, kW	75	2600
Pumpe	Kolben	3,8696	0,3161	0,1220	Wellenleistung, kW	0,1	200
	Verdränger	3,4771	0,1350	0,1438	Wellenleistung, kW	1	100
	Kreisel	3,3892	0,0536	0,1538	Wellenleistung, kW	1	300
Kolonne	Böden oder Packung	3,4974	0,4485	0,1074	Volumen, m ³	0,3	520
Packung	Kolonnen	2,4493	0,9744	0,0055	Volumen, m ³	0,03	628
	Tropfen-abscheider	3,2353	0,4838	0,3434	Fläche, m ²	0,70	10,5
Wärme-tauscher	Rohrbündel	4,3247	-0,3030	0,1634	Fläche, m ²	10	1000
	Kessel-verdampfer	4,4646	-0,5277	0,3955	Fläche, m ²	10	100
Verdampfer	Zwangsumlauf (Pumpe)	5,0238	0,3475	0,0703	Fläche, m ²	10	1000
Erhitzer	Dampfkessel	6,9617	-1,4800	0,3161	Leistung, kW	1200	9400
Befuerter Erhitzer	Dampferzeuger	7,3488	-1,1666	0,2028	Leistung, kW	1000-100000	
Behälter	Horizontal	3,5565	0,3776	0,0905	Volumen, m ³	0,1	628
	Vertikal	3,4974	0,4485	0,1074	Volumen, m ³	0,3	520
Reaktor	Autoklave	4,5587	0,2986	0,0020	Volumen, m ³	1	15
	Mit Mantel	3,3496	0,7235	0,0025	Volumen, m ³	5	45

Die Angaben aus Tab. 20, die zur Ermittlung der Anschaffungskosten C_p^0 mittels Gl. 49 verwendet werden, beziehen sich auf das Jahr 2001. Um die aktuellen Kosten zu bestimmen, wird der *Chemical Engineering Plant Cost Index* für das Jahr, in dem die Kosten bestimmt wurden ($I_{2001}=394$ [81, S. 167]) und der derzeit aktuellste verfügbare ($I_{2012}=584,6$ [82]) herangezogen. Anschließend wird der Quotient mit den Anschaffungskosten aus 2001 multipliziert (Gl. 50).

$$C_p^0(2012) = C_p^0(2001) \cdot \left(\frac{I_{2012}}{I_{2001}} \right) = C_p^0(2001) \cdot \left(\frac{584,6}{394} \right) \quad \text{Gl. 50}$$

Die Werte für die Beschaffungskosten werden mit den Daten aus Tab. 20 in US-Dollar abgeschätzt. Zur Umrechnung in Euro wird in dieser Arbeit der durchschnittliche Wechselkurs von 1999 bis März 2014 mit 1,2205 US-\$/€ [83] verwendet.

$$C_{p,€}^0(2012) = \frac{C_p^0(2012)}{1,2205} \quad \text{Gl. 51}$$

Mit $C_{p,€}^0$ = Anschaffungskosten, €

Beschaffungskosten abweichend vom Grundzustand

Für Bauteile, die aus anderen Materialien als Kohlenstoffstahl bestehen und abweichend vom Umgebungsdruck betrieben werden sollen, müssen in Gl. 49 der Materialfaktor F_M und Druckfaktor F_P mit berücksichtigt werden. Mit Hilfe dieser Faktoren können die Anschaffungskosten $C_{p,€}$ für den benötigten Betriebszustand und das gewählte Material nach Gl. 52 abgeschätzt werden

$$C_{p,€} = C_{p,€}^0(2012) \cdot F_M \cdot F_P \quad \text{Gl. 52}$$

Mit: $C_{p,€}$ = Anschaffungskosten, €; F_M = Materialfaktor; F_P = Druckfaktor

Der Druckfaktor F_P berücksichtigt, dass bei steigendem Druck die Wandstärke der Bauteile zunimmt. Für horizontal oder vertikal aufgestellte Behälter oder Kolonnen wird der Druckfaktor F_P nach Gl. 53 berechnet. Typische Werte für den Schweißnahtfaktor E liegen zwischen 0,6 und 1,0 und für die erlaubte Korrosion CA zwischen 3,15 bis 6,3 mm. Für Betriebsdrücke unterhalb von 0,5 bar ist der Wert von F_P auf 1,25 festgelegt [81, S. 181-184].

$$F_P = \frac{\frac{p \cdot D}{2S \cdot E - 1,2 \cdot p} + CA}{t_{\min}} \quad \text{Gl. 53}$$

Mit: t_{\min} = Mindestdicke des Behälters, 0,0063 m; p = Betriebsdruck, bar; CA = erlaubte Korrosion, m; S = Maximal zulässiger Belastungsdruck des Materials, bar; E = Schweißnahtfaktor;

Der maximal zulässige Belastungsdruck S hängt vom Material sowie der Temperatur ab. Für Kohlenstoffstahl (ASME SA515-Grad 55) liegt der Wert von S bei 944 bar bis zu einer Temperatur von ungefähr 350°C. Für Edelstahl (Incoloy 800HT) liegt der Wert bei Temperaturen von bis zu 550°C zwischen 1150 und 1000 bar [81, S. 176, 84, S. 10-114].

Der Druckfaktor für weitere Bauteile kann mittels Gl. 54 berechnet werden. Die Koeffizienten C_1 bis C_3 sind in Tab. 21 für die entsprechenden Komponenten aufgeführt. Für einige Bauteile sind die Kosten bis zu einem gewissen Druck oder generell druckunabhängig, wie beispielsweise die Kosten von Füllkörpern, da diese von Prozessfluid komplett umgeben sind.

$$F_P = 10^{C_1 + C_2 \cdot \log_{10} p + C_3 (\log_{10} p)^2} \quad \text{Gl. 54}$$

Tab. 21: Koeffizienten zur Berechnung des Druckfaktors F_P für unterschiedliche Bauteile sowie deren Gültigkeitsbereich [84, S. 970-972].

Bauteil	Beschreibung	C_1	C_2	C_3	Druckbereich, barg
Kompressor, Turbinen	Radial, Axial, Kolben, Verdränger	0	0	0	-
Antrieb für Kompressor	geschlossener Motor	0	0	0	-
Pumpe	Kolben	0	0	0	$p < 10$
		-0,245382	0,259016	-0,01363	$10 < p < 100$
	Verdränger	0	0	0	$p < 10$
		-0,245382	0,259016	-0,01363	$10 < p < 100$
	Kreisel	0	0	0	$p < 10$
		-0,3935	0,3957	-0,00226	$10 < p < 100$
Wärmetauscher	Rohrbündel, Kesselverdamper	0	0	0	$p < 5$
		0,03881	-0,11272	0,08183	$5 < p < 140$
Verdampfer	Zwangsumlauf (Pumpe)	0	0	0	$p < 10$
		0,1578	-0,2992	0,1413	$10 < p < 100$
Befeuerter Erhitzer	Dampferzeuger	0	0	0	$p < 10$
		0,1347	-0,2368	0,1021	$10 < p < 200$
Erhitzer	Dampfkessel	0	0	0	$p < 20$
		2,594072	-4,23476	1,722404	$20 < p < 40$
Packung	Füllkörper, Tropfenabscheider	0	0	0	-
Kolonne	Böden oder Packung	siehe Gl. 53			
Behälter	Horizontal, Vertikal				
Reaktor	Autoklave, mit Mantel				

Die Wahl des Materials, aus dem die Bauteile konstruiert werden, hängt von den Chemikalien ab, mit denen die Materialien in Kontakt kommen sowie vom anliegenden Druck und der Temperatur. In [84, S. 187-188] ist die Korrosionscharakteristik für einige Materialien bei Kontakt mit verschiedenen Chemikalien aufgeführt. Um die Kosten verschiedener Materialien zu berücksichtigen, wurde in Gl. 52 der Materialfaktor F_M eingeführt. Da der Faktor direkt mit den Anschaffungskosten $C_{p,€}(2012)$ multipliziert wird, berücksichtigt dieser Faktor zwar die erhöhten Rohstoffkosten gegenüber Kohlenstoffstahl, aber auch den Umstand, dass die Herstellkosten nicht proportional mit den höheren Rohstoffkosten ansteigen. Die Materialfaktoren F_M für Pumpen, Wärmetauscher, Behälter und Kolonnen aus Edelstahl oder nickellegiertem Stahl sind in Tab. 22 zusammengefasst.

Tab. 22: Materialfaktor für Pumpen, Wärmetauscher und Behälter aus Edelstahl oder Nickel-Legierung. Werte für Kohlenstoffstahl $F_M = 1$ [81, S. 931].

Bauteil	Beschreibung	Edelstahl, F_M	Nickel-Legierung, F_M
Pumpe	Kolben	2,38	3,95
	Verdränger	2,65	4,75
	Kreisel	2,25	4,35
Wärmetauscher	Rohrbündel, Kesselverdamper	Mantel aus CS: 1,8 Komplett: 2,75	Mantel aus CS: 2,7 Komplett: 3,75
Behälter und Kolonnen	Horizontal, Vertikal	3,15	4,7

Bauteilkosten

Die Anschaffungskosten $C_{p,€}(2012)$, die nach Gl. 52 für die einzelnen Bauteile abgeschätzt werden können, bilden nur einen Teil der Kosten. Die einzelnen Bauteile müssen noch installiert werden, was zu direkten zusätzlichen Kosten für Anschlussmaterialien und Arbeitslöhnen führt. Hinzu kommen Kosten, die durch indirekten Aufwand entstehen. Zu diesen indirekten Kosten gehören Transport, Versicherung und Steuern sowie *Overhead*-Kosten und Kosten für Planung und Auslegung der Bauteile. Alle diese zusätzlichen Kosten werden mit den Faktoren B_1 und B_2 berücksichtigt und führen mit den Beschaffungskosten eines Bauteils zu den Bauteilkosten C_{BM} , die mittels Gl. 55 berechnet werden können. Werte für B_1 und B_2 für Pumpen, Wärmetauscher, Behälter und Kolonnen sind in Tab. 23 zusammengefasst.

$$C_{BM} = C_{p,€}^0(2012) \cdot (B_1 + B_2 \cdot F_M \cdot F_p) = C_{p,€}^0(2012) \cdot F_{BM} \quad \text{Gl. 55}$$

mit: C_{BM} = Bauteilkosten, €; F_{BM} = Bauteilkostenfaktor

Tab. 23: Konstanten zur Berechnung der Bauteilkosten von Pumpen, Wärmetauschern, Behältern und Kolonnen [81, S. 934].

Bauteil	Beschreibung	B_1	B_2
Pumpe	Kolben	1,89	1,35
	Verdränger	1,89	1,35
	Kreisel	1,89	1,35
Wärmetauscher	Rohrbündel, Kesselverdampfer	1,63	1,66
Behälter und Kolonnen	Horizontal	1,49	1,52
	Vertikal	2,25	1,82

Der Bauteilkostenfaktor F_{BM} ist in Tab. 24 für weitere Komponenten, abhängig vom Material aus dem die Bauteile gefertigt sind, aufgeführt. Für einige Komponenten weicht die Formel zur Berechnung der Bauteilkosten C_{BM} von Gl. 55 ab. Die zu benutzende Formel ist für diese Bauteile ebenfalls in Tab. 24 zu finden.

Tab. 24: Bauteilkostenfaktoren F_{BM} für ausgewählte Bauteile und unterschiedliche Wertstoffe [81, S. 934-940].

Bauteil	Beschreibung	Gleichung $C_{BM}=$	Kohlenstoffstahl, F_{BM}	Edelstahl, F_{BM}	Ni-Legierung, F_{BM}
Kompressor	Zentrifugal	$C_{p,€}^0(2012)F_{BM}$	2,75	5,75	11,45
	Axial		3,8	8,05	15,95
	Rotation		2,4	5,0	9,85
	Verdränger		3,35	7,0	13,9
Antrieb für Kompressor	geschlossener Motor		Materialunabhängig: 1,5		
Turbinen	alle		3,5	6,1	11,65
Befeuerter Erhitzer	Dampferzeuger ¹	$C_{p,€}^0(2012)F_{BM}F_pF_T$	2,15	2,8	-

Fortsetzung von Tab. 24.

Bauteil	Beschreibung	Gleichung $C_{BM} =$	Kohlenstoff- stahl, F_{BM}	Edelstahl, F_{BM}	Ni-Legierung, F_{BM}
Erhitzer	Dampfkessel	$C^{\circ}_{p,\epsilon,(2012)} F_{BM} F_p$	2,75	4,8	9,1
Verdampfer	Zwangsumlauf (durch Pumpe)		2,9	5,1	9,65
Reaktor	Autoklave oder mit Mantel	$C^{\circ}_{p,\epsilon,(2012)} F_{BM}$	Materialunabhängig: 4,0		
Packung	Tropfenabscheider		-	1,0	2
			Metall (304SS)	Polyethylen	Keramik
Packung	Kolonnen	$C^{\circ}_{p,\epsilon,(2012)} F_{BM}$	7,1	1,0	4,15

¹ F_T = Überhitzungskorrektur = $1 + 0,00184 \Delta T - 0,00000335 (\Delta T)^2$; ΔT = Höhe der Überhitzung, °C

Investitionssumme

Die Investitionssumme FCI beim Neubau einer chemischen Anlage auf unberührtem Land, die für diesen Fall auch als *Green Field*-Kosten bezeichnet werden, können über Gl. 56 ermittelt werden. Diese Investitionssumme für Neubauten beinhalten neben der Summe aller Bauteilkosten C_{BM} auch Kosten für unvorhergesehene Ereignisse und Gebühren, die in der Regel 18 % der gesamten Bauteilkosten ausmachen. Zusätzlich müssen noch Kosten für Zusatzeinrichtungen, Landerschließung, Lagerung von Edukten und Produkten berücksichtigt werden. Diese Kosten entsprechen in der Regel 50 % der Summe aller Bauteilkosten im Grundzustand C°_{BM} [81, S. 187]. Die Bauteilkosten im Grundzustand berechnen sich analog zu Bauteilkosten C_{BM} nach Gl. 55, mit dem Unterschied, dass für das Fertigungsmaterial Kohlenstoffstahl und den Betriebsdruck 1 bar angenommen wird.

$$FCI = 1,18 \cdot \sum_{i=1}^n C_{BM} + 0,5 \cdot \sum_{i=1}^n C^{\circ}_{BM} \quad \text{Gl. 56}$$

Mit: FCI = Investitionssumme, €; C°_{BM} = Bauteilkosten im Grundzustand, €

5.1.1 Bestimmung des Größenparameters Z für Anlagenbauteile

Zur Abschätzung der Investitionssumme FCI für chemische Anlagen mittels der Bauteilkosten-Methode aus dem vorstehenden Kapitel 5.1 werden die Größenparameter Z für die einzelnen Anlagenkomponenten benötigt. Im Nachfolgenden wird beschrieben, wie in dieser Arbeit die benötigten Größenparameter der Bauteile, zur Abschätzung der Investitionssumme, bestimmt werden.

Wärmetauscher

Der Größenparameter Z für Wärmetauscher ist gemäß Tab. 20 die Fläche, die zur Wärmeübertragung benötigt wird. Die Wärmeübertragungsfläche A wird mittels Gl. 57

über den Wärmestrom \dot{Q} , den Wärmeübertragungskoeffizient k sowie die mittlere logarithmische Temperaturdifferenz $\Delta\theta$ ermittelt.

$$A = \frac{\dot{Q}}{k \cdot \Delta\theta} \quad \text{Gl. 57}$$

Mit: A = Wärmeübertragungsfläche, m^2 ; \dot{Q} = Wärmestrom, W ; k = Wärmeübertragungskoeffizient, $\text{W/m}^2 \text{ K}$; $\Delta\theta$ = mittlere logarithmische Temperaturdifferenz, K

Die Berechnung der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz $\Delta\theta$ erfolgt dabei über Gl. 58 aus der Temperaturdifferenz der Medien auf den beiden unterschiedlichen Seiten des Wärmetauschers. Im Falle eines Gegenstromwärmetauschers beziehen sich die Temperaturdifferenzen jeweils auf den Eintritt des einen Mediums und den Austritt des anderen Mediums [58, S. Ca1].

$$\Delta\theta = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln \frac{\Delta T_1}{\Delta T_2}} \quad \text{Gl. 58}$$

Mit: ΔT = Temperaturdifferenz, K

Bei der Bestimmung der Wärmeübertragungskoeffizienten (auch: k -Wert) wird von Rohrbündel-Wärmeüberträgern ausgegangen, für die in Tab. 25 Bereiche für überschlägige k -Werte, abhängig von den Übertragungsbedingungen, angegeben sind. Für die Berechnung der Wärmeübertragungsfläche wird jeweils der oberste k -Wert herangezogen. Die Wärmeübertragungsleistung sowie die Eintritts- und Austritts-temperaturen werden anhand der später folgenden Prozesssimulationen in Aspen Plus (Kapitel 7) bestimmt.

Tab. 25: Überschlägige Wärmedurchgangskoeffizienten für Rohrbündel-Wärmeüberträger abhängig von den Übertragungsbedingungen gemäß des VDI-Wärmeatlas [58, S. Cc1].

Bauart	Übertragungsbedingung		Überschlägiger k -Wert, $\text{W/m}^2 \text{ K}$
	Röhrenseite	Mantelseite	
Rohrbündel-Wärmeüberträger	Gas (≈ 1 bar)	Gas (≈ 1 bar)	5 -35
	Gas (200-300 bar)	Gas (200-300 bar)	150-500
	Gas (≈ 1 bar)	Flüssigkeit	15-70
	Flüssigkeit	Gas (≈ 1 bar)	15-70
	Gas (200-300 bar)	Flüssigkeit	200-400
	Flüssigkeit	Flüssigkeit	150-1200
	Flüssigkeit	Heizdampf	300-1200
Rohrbündel-Verdampfer	Zähe Flüssigkeit	Dampf	300-900
	Dünne Flüssigkeit	Dampf	600-1700
Rohrbündel-Kondensator	Kühlwasser	Organische Dämpfe	300-1200

Horizontaler Schwerkraftabscheider

Schwerkraftabscheider können zur Trennung von flüssigen und gasförmigen Phasen verwendet werden. Ein Schwerkraftabscheider besteht im Wesentlichen, wie in Abb. 33 dargestellt, aus einem zylindrischen Behälter, der optional im oberen Teil mit Tropfenabscheider ausgestattet sein kann [59, S. 880-882].

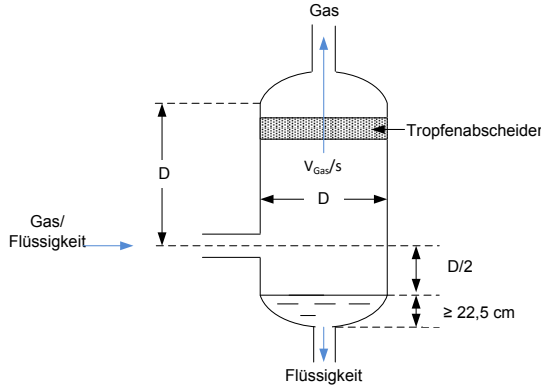


Abb. 33: Horizontaler Schwerkraftabscheider (optional) mit Tropfenabscheider.

Zur Berechnung des Behälterdurchmessers D wird die kritische Gasgeschwindigkeit $v_{krit.}$ herangezogen, die mittels Gl. 59 berechnet werden kann. Die kritische Geschwindigkeit ist die maximal zulässige Gasgeschwindigkeit im Behälter, um einen Mitriss von Flüssigkeit durch die Gasphase zu vermeiden [85] [59, S. 880-881].

$$v_{krit.} = k \cdot \sqrt{\frac{\rho_f}{\rho_G} - 1} \quad \text{Gl. 59}$$

Mit: $v_{krit.}$ = kritische Gasgeschwindigkeit, m/s; ρ_f = Dichte der Flüssigkeit, kg/m³;
 ρ_G = Dichte des Gases, kg/m³; k = Empirische Konstante = 0,048 m/s [85]

Der Durchmesser D des Behälters zur Einhaltung der kritischen Geschwindigkeit wird nach Gl. 60 berechnet.

$$D = \sqrt{\frac{\dot{V}_{Gas}}{\pi \cdot v_{krit.}}} \cdot 2 \quad \text{Gl. 60}$$

Mit: D = Durchmesser, m; \dot{V}_{Gas} = Volumenstrom der Gasphase, m³/s

Nach [59, S. 880-881] entspricht die Höhe des Behälters vom Stand der Flüssigkeit bis zum Beginn des oberen Bodens (siehe Abb. 33) dem 1,5-fachen Durchmesser. Der Flüssigkeitsstand im Behälter soll nach [85] mindestens 22,5 cm betragen. Unter der vereinfachten Annahme, dass der Behälter eine zylindrische Form besitzt, berechnet sich das Volumen des horizontalen Schwerkraftabscheiders V_{SA} nach Gl. 61.

$$V_{SA} = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot (1,5 \cdot D + 0,225) \quad \text{Gl. 61}$$

Mit: V_{SA} = Volumen des Schwerkraftabscheiders, m³

Bei Verwendung eines Tropfenabscheiders kann die Gasgeschwindigkeit über den Querschnitt des Behälters bis zu 2,5-mal höher liegen als die kritische Geschwindigkeit [85]. Damit reduziert sich der Durchmesser des Behälters um den Faktor Wurzel von 2,5 in Gl. 62.

$$D = \sqrt{\frac{\dot{V}_{Gas}}{\pi \cdot V_{krit.} \cdot 2,5}} \cdot 2 \quad \text{Gl. 62}$$

Die benötigten Daten der Dichten sowie des Volumenstromes der Gasphase ergeben sich aus den später folgenden Prozesssimulationen in Aspen Plus (siehe Kapitel 7).

Reaktorvolumen

Zur Quantifizierung der Leistung eines chemischen Reaktors bei katalytischen Reaktionen wird üblicherweise die Reaktorkapazität RK oder auch oft als die Raum-Zeit-Ausbeute bezeichnete Größe verwendet werden. Die Reaktorkapazität ist gemäß Gl. 63 die pro Zeiteinheit erzeugte Masse oder Menge des Produktes pro Volumeneinheit des verwendeten Katalysators [86, S. 159-164]. Werte für die Reaktorkapazität können für die entsprechenden Katalysatoren und Reaktionen aus der Literatur entnommen werden.

$$\frac{RK}{\text{kg/l} \cdot L_{Kat.} \cdot h} = \frac{\Delta \dot{m}_p}{V_{Kat.}} = \frac{\dot{m}_p - \dot{m}_{p^0}}{V_{Kat.}} \quad \text{Gl. 63}$$

Mit: RK = Reaktorkapazität, kg/L_{Kat.}·h; $V_{Kat.}$ = Katalysatorvolumen, m³; $\Delta \dot{m}_p$ = Massenstrom des erzeugten Produktes, kg/h; \dot{m}_{p^0} = Massenstrom Produkt am Reaktoreingang, kg/h; \dot{m}_p Massenstrom Produkt am Reaktorausgang kg/h;

Für Festbettreaktoren entspricht das Katalysatorvolumen annähernd dem Reaktorvolumen und kann somit zur Berechnung des Reaktorvolumens herangezogen werden.

Weitere Bauteile

Für weitere Komponenten können die Größenfaktoren Z , die zur Abschätzung der Investitionssumme benötigt werden, direkt aus den später folgenden Prozesssimulationen des entsprechenden Verfahrens in Aspen Plus entnommen werden. Dazu gehört die Leistung von Pumpen, Kompressoren und Dampferzeugern sowie die Dimensionierung von Kolonnen. In Tab. 26 ist zusammengefasst, wie der Größenparameter Z für die einzelnen Anlagenbauteile bestimmt wird und welche Daten dafür aus der Prozesssimulation in Aspen Plus (Kapitel 7) stammen.

Tab. 26: Bestimmung der Größenfaktoren Z zur Berechnung der Investitionssumme nach Bauteilen.

Bauteil	Angaben aus Prozesssimulationen in Aspen Plus	Größenfaktoren Z
Kompressoren	Leistung des Kompressors	Leistung, KW
Pumpen	Leistung der Pumpe	Leistung, KW
Wärmetauscher und Kesselverdampfer	Temperatur der eintretenden und austretenden Ströme sowie die Wärmeübertragungsleistung	Fläche, m ² : Berechnung der Fläche nach Gleichung Gl. 57 und Gl. 58
Dampferzeuger	Leistung des Dampferzeugers	Leistung, KW
Behälter	Dichte des Gases und der Flüssigkeit sowie des Gasvolumenstroms	Volumen, m ³ : Berechnung nach Gl. 61
Tropfenabscheider		Fläche, m ² : Berechnung der Fläche über den Durchmesser des Behälters
Reaktor	Massenstrom des hergestellten Produktes	Volumen, m ³ : Berechnung nach Gl. 63
Kolonnen und Füllkörper	Durchmesser und Höhe der Kolonne	Volumen, m ³ : Berechnung über Höhe und Durchmesser der Kolonne

5.2 Herstellkosten

Die Herstellkosten *COM* (*Costs of Manufacturing*) eines chemischen Produktes, die durch den Verbrauch von Gütern und die Inanspruchnahme von Diensten anfallen, setzen sich aus der Summe folgender zwei Bereiche zusammen [87, S. 99-138]:

1. Materialkosten

Die Materialkosten beinhalten alle Kosten, die durch den betriebszweckbezogenen Verbrauch von Rohstoffen und Betriebsmitteln, wie Erdgas oder Strom, entstehen. Dazu zählen auch Kosten, die direkt mit dem Verbrauch von Materialien verbunden sind: Gemein-, Lager-, Verpackungs- und Transportkosten.

2. Fertigungskosten

Die Fertigungskosten beinhalten alle Kosten des nicht materialbezogenen Ressourceneinsatzes. Bestandteil der Fertigungskosten sind beispielsweise die Kosten für das Fertigungspersonal, die kalkulatorische Abschreibung der Produktionsanlage und Zinsen sowie Wartungs- und Reparaturarbeiten.

Die einzelnen Kostenkomponenten der Material- und Fertigungskosten, die in dieser Arbeit berücksichtigt werden, sind in Tab. 27 zusammengefasst. Dabei können die einzelnen Kostenkomponenten über eine Korrelation aus den Kosten für Rohstoffe C_R , Betriebsmittel C_B , Fertigungspersonal C_P und der Investitionssumme FCI für die Produktionsanlage berechnet werden [81, S. 200-201].

Tab. 27: Kostenkomponenten der Material- und Fertigungskosten mit Formel und Formelzeichen zur Berechnung der Herstellkosten [81, S. 200-201, 88, S. 38-41]. FCI = Investitionssumme der Produktionsanlage, COM = Herstellkosten.

	Kostenkomponente	Formelzeichen / Korrelation, €/Jahr	
Materialkosten	Rohstoffe	C_R	$\Sigma = \text{Herstellkosten } COM$
	Betriebsmittel	C_B	
	Gemeinkosten: Transport, Lager, usw.	$0,708 C_P + 0,036 FCI$	
Fertigungskosten	Personal der Fertigung	C_P	
	Überwachungs- und Büropersonal	$0,18 C_P$	
	Wartungs- und Reparaturarbeiten	$0,06 FCI$	
	Hilfsstoffe	$0,009 FCI$	
	Laborkosten	$0,15 C_P$	
	Patent- und Lizenzgebühren	$0,03 COM$	
	Steuern und Versicherungen	$0,032 FCI$	
	Kalkulatorische Abschreibung der Produktionsanlage und Zinsen (Annuität)	$FCI \cdot \frac{i \cdot (1+i)^T}{(1+i)^T - 1}$	

Die Summe² aller Kostenkomponenten aus Tab. 27 ergibt die Herstellkosten COM (siehe Gl. 64), die pro Jahr für die Produktion eines chemischen Produktes anfallen.

$$COM = 0,141 FCI + 2,10 C_P + 1,03 (C_R + C_B) + \underbrace{FCI \cdot \frac{i \cdot (1+i)^T}{(1+i)^T - 1}}_{\text{Annuität}} \quad \text{Gl. 64}$$

Mit: COM = Herstellkosten, €/Jahr; T = Abschreibungsdauer der Produktionsanlage in Jahren;
 i = Kalkulationszins; FCI = Investitionssumme, € (siehe Gl. 56); C_R = Rohstoffkosten, €/Jahr;
 C_B = Betriebsmittelkosten, €/Jahr; C_P = Personalkosten der Fertigung, €/Jahr

Die Annuität in Gl. 64 gibt an, wie hoch über einen Zeitraum T eine gleichbleibende Zahlung sein muss, um in diesem Zeitraum Zinsen und Tilgungen einer Investition vollständig zurückzuzahlen [88]. Für den Kalkulationszins i zur Berechnung der Annuität wird in dieser Arbeit ein Wert von 7,2 % angesetzt. Dieser Wert entspricht nach einer Studie der KPMG AG [89] dem durchschnittlichen $WACC$ (*Weighted Average Cost of Capital*), der an der Studie teilgenommenen Unternehmen aus der Chemie- und Pharmaindustrie in Deutschland, der Schweiz und Österreich für das Jahr 2013.

Die spezifischen Herstellkosten com pro Kilogramm Produkt können durch die Division der Herstellkosten aus Gl. 64 durch die gesamte jährlich produzierte Masse an Produkt entsprechend Gl. 65 berechnet werden. In analoger Weise werden auch die spezifischen Rohstoffkosten c_R , Betriebsmittelkosten c_B und Personalkosten der Fertigung c_P , die für die Herstellung von einem Kilogramm des Produktes aufgewandt werden müssen, nach Gl. 66 bis Gl. 68 berechnet.

$$com = \frac{COM}{m_P} \quad \text{Gl. 65}$$

$$c_R = \frac{C_R}{m_P} \quad \text{Gl. 66}$$

$$c_B = \frac{C_B}{m_P} \quad \text{Gl. 67}$$

$$c_P = \frac{C_P}{m_P} \quad \text{Gl. 68}$$

Mit: com = spezifische Herstellkosten, €/kg_{Produkt}; c_R = spezifische Rohstoffkosten, €/kg_{Produkt};
 c_B = spezifische Betriebsmittelkosten, €/kg_{Produkt}; c_P = spezifische Personalkosten der Fertigung, €/kg_{Produkt}; m_P = Masse an Produkt pro Jahr, kg/Jahr

² Die Annuität wird nach der Auflösung der Gleichung nach COM separat hinzuaddiert.

Personalkosten der Fertigung

Zur Ermittlung der Personalkosten der Fertigung C_P muss in einem ersten Schritt die Anzahl an benötigten Mitarbeitern pro Schicht N_P bestimmt werden. Eine Methode nach Alkhayat und Gerrard [81, S. 208] stellt dabei einen Zusammenhang entsprechend Gl. 69 zwischen der Anzahl an Bearbeitungsschritten innerhalb der Produktionsanlage und der benötigten Anzahl an Mitarbeitern pro Schicht her. Der Parameter P in Gl. 69 gibt die Anzahl an Bearbeitungsschritten mit partikulären Feststoffen an und wird null, sofern diese Arten von Arbeiten nicht auftreten. Der Parameter N_{np} ergibt sich aus der Anzahl an Anlagenbauteilen, die von Personal überwacht oder gesteuert werden. Dazu zählen Kompressoren, Kolonnen, Reaktoren und Wärmetauscher. Anlagenbauteile wie Pumpen und Behälter werden bei der Berechnung des Personalaufwandes nicht berücksichtigt.

$$N_P = \sqrt{(6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})} \quad \text{Gl. 69}$$

Mit: N_P = Anzahl an Mitarbeitern pro Schicht; N_{np} = Anzahl der Anlagenbauteile

In der Regel werden chemische Anlagen ganzjährig ohne Unterbrechung betrieben. Bei einer durchschnittlichen Arbeitszeit von 8 Stunden pro Mitarbeiter pro Schicht, fallen im Jahr 1095 Arbeitsschichten an. Unter Berücksichtigung der bundesweit durchschnittlichen Urlaubstage, Krankheitstage, Feiertage (siehe Tab. 28) und regulären Wochenenden übt ein Mitarbeiter 207 Schichten im Jahr aus. Somit werden für einen reibungslosen 24 Stunden-Betrieb der Produktionsanlage 5,29 Mitarbeiter pro Arbeitsplatz benötigt. Wird dies in Gl. 69 mit berücksichtigt, berechnet sich die Anzahl an benötigten Mitarbeitern über Gleichung Gl. 70.

$$N = 5,29 \cdot \sqrt{(6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})} \quad \text{Gl. 70}$$

Tab. 28: Durchschnittliche Urlaubs-, Feier- und Krankheitstage deutscher Arbeitnehmer.

	Durchschnittliche Anzahl an Tagen (Deutschland)	Gilt für das Jahr	Quelle
Urlaubstage	30	2010	Statista, [90]
Feiertage	10	2010	
Krankheitstage	14	2012	Statista, [91]

Zur Berechnung der Personalkosten der Fertigung C_P mittels Gl. 71 wird das jährliche Brutto-Durchschnittsgehalt aus dem Jahr 2012 für Angestellte in der Chemieindustrie mit 50.604 € herangezogen [92]. Unter Berücksichtigung der Lohnnebenkosten von rund 22 % [93] belaufen sich die Kosten für einen Arbeitnehmer auf durchschnittlich 61.736,88 € pro Jahr.

$$C_P = N \cdot Lohn = 5,29 \cdot \sqrt{(6,29 + 31,7P^2 + 0,23N_{np})} \cdot 61.736,88\text{€} \quad \text{Gl. 71}$$

Kosten für Betriebsmittel und Rohstoffe

Zur Bestimmung der Kosten für Rohstoffe C_R und Betriebsmittel C_B wird der benötigte Rohstoff- und Energieeinsatz der Produktion mit den entsprechenden spezifischen Preisen multipliziert. Die spezifischen Strom- und Gaspreise für Industriekunden in Deutschland, abhängig vom jährlichen Verbrauch, sind in Tab. 29 aufgeführt. Da kein Strompreis für einen Jahresverbrauch von mehr als 150.000 MWh aus der Literatur ermittelt werden konnte, wird in dieser Arbeit der Preis vom nächst höheren angegebenen Bereich von 70.000 MWh bis < 150.000 MWh verwendet. Die spezifischen Rohstoffkosten für die in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen sind in Anhang 12.4 zu finden.

Tab. 29: Strom- und Erdgaspreis für Industriekunden in Deutschland, abhängig vom Jahresverbrauch.

Strom für Industriekunden		Quelle
Jahresverbrauch	Preis ¹ (2. Halbjahr 2013), €-Cent/kWh	Eurostat [94]
< 20 MWh	24,52	
20 MWh bis < 500 MWh	16,82	
500 MWh bis < 2.000 MWh	14,44	
2.000 MWh bis < 20.000 MWh	12,73	
20.000 MWh bis < 70.000 MWh	11,18	
70.000 MWh bis < 150.000 MWh	9,71	
> 150.000 MWh	Angenommener Preis ² : 9,71	
Erdgas für Industriekunden		
Jahresverbrauch	Preis ¹ (2. Halbjahr 2013), €-Cent/kWh	Eurostat [95]
< 1000 GJ	5,18	
1000 GJ bis < 10.000 GJ	5,11	
10.000 GJ bis < 100.000 GJ	4,79	
100.000 GJ bis < 1.000.000 GJ	3,8	
1.000.000 GJ bis < 4.000.000 GJ	3,27	
> 4.000.000 GJ	3,18	

¹ Ohne Mehrwertsteuer und erstattungsfähige Steuern; ² Aufgrund fehlender Literaturangaben wurde ein Preis analog zum Jahresverbrauch von 70.000 MWh bis < 150.000 MWh angenommen.

Zur Ermittlung der Herstellkosten nach Gl. 64 oder Gl. 65 müssen die Kosten für Betriebsmittel und Rohstoffe an die jährliche Laufzeit der Produktionsanlage angepasst werden. Diese Anpassung erfolgt über den *Stream-Factor SF*. Dieser Faktor berücksichtigt die Abschaltung der Anlage für geplante Wartungsarbeiten und ist nach Gl. 72 definiert. Typische Werte für den *Stream-Factor* liegen zwischen 0,96 und 0,90 [81, S. 225].

$$SF = \frac{\text{Betriebstage pro Jahr}}{365 \text{ Tage}}$$

Gl. 72

Mit: SF = *Stream-Faktor*

5.3 Herstellkosten abhängig von Zertifikatspreis und CO₂-Vermeidungskosten

Um die Abhängigkeit der Herstellkosten vom CO₂-Zertifikatspreis zu berechnen, wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass Prozesse, die eine Netto-CO₂-Reduktion aufweisen, diese in Höhe des Zertifikatspreises vergütet bekommen. Für Prozesse, die CO₂ emittieren, müssen die CO₂-Emissionen durch den CO₂-Zertifikatspreis bezahlt werden. Aber auch für den Fall, dass beide Prozesse CO₂ emittieren führt die Berücksichtigung der CO₂-Zertifikatspreise dazu, dass die Herstellkosten des Prozesses mit den höheren Emissionen stärker ansteigen. Die spezifischen Herstellkosten com_z unter Berücksichtigung des CO₂-Zertifikatspreises können über Gl. 73 berechnet werden.

$$com_z = com + m_{CO_2, Netto} \cdot Z_{CO_2} \quad \text{Gl. 73}$$

Mit: com_z = spezifische Herstellkosten unter Berücksichtigung von CO₂-Zertifikaten, €/kg_{Produkt};
 com = spezifische Herstellkosten, €/kg_{Produkt} (Kapitel 5.2); Z_{CO_2} = CO₂-Zertifikatspreis, €/kg_{CO₂};
 $m_{CO_2, Netto}$ = Netto-CO₂-Emissionen des Prozesses, kg

Die Vermeidung von CO₂ ist in der Regel mit zusätzlichen Kosten verbunden. Wird Gl. 73 für den konventionellen und CO₂ basierten Prozess miteinander gleichgesetzt (Gl. 74) und die Gleichung nach dem Zertifikatspreis Z_{CO_2} (Gl. 75) gelöst, kann der Zertifikatspreis ermittelt werden, bei dem eine Parität der Herstellkosten eintritt. Gl. 75 gilt jedoch nur, wenn die CO₂-Emissionen des CO₂-basierten Prozesses geringer ausfallen als beim konventionellen Prozess.

$$com_{CO_2} + m_{CO_2, Netto, CO_2} \cdot Z_{CO_2} = com_{konv.} + m_{CO_2, Netto, konv.} \cdot Z_{CO_2} \quad \text{Gl. 74}$$

$$Z_{CO_2} = \frac{com_{CO_2} - com_{konv.}}{m_{CO_2, Netto, konv.} - m_{CO_2, Netto, CO_2}} \quad \text{Gl. 75}$$

Mit: com_{CO_2} = spezifische Herstellkosten des CO₂-basierten Prozesses, €/kg_{Produkt}
 $com_{konv.}$ = spezifische Herstellkosten des konventionellen Prozesses, €/kg_{Produkt}
 $m_{CO_2, netto, konv.}$ = Netto-CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses, kg_{CO₂}/kg_{Produkt},
 $m_{CO_2, netto, CO_2}$ = Netto-CO₂-Emissionen des CO₂-basierten Prozesses, kg_{CO₂}/kg_{Produkt},

Da der über Gl. 75 ermittelte CO₂-Zertifikatspreis nur beschreibt wie hoch der Zertifikatspreis sein müsste, damit eine Parität der Herstellkosten zwischen dem CO₂-basierten und konventionellen Prozess eintritt, kann ein realer Zertifikatspreis $Z_{CO_2, real}$ von Z_{CO_2} abgezogen werden. Dadurch ergeben sich die CO₂-Vermeidungskosten (Gl. 76), die zusätzlich aufzuwenden sind, um Kohlendioxid durch die Substitution eines konventionellen durch einen CO₂-basierten Prozess einzusparen.

$$VK = Z_{CO_2} - Z_{CO_2, real} = \left(\frac{com_{CO_2} - com_{konv.}}{m_{CO_2, Netto, konv.} - m_{CO_2, Netto, CO_2}} \right) - Z_{CO_2, real} \quad \text{Gl. 76}$$

Mit: VK = CO₂-Vermeidungskosten, €/kg_{CO₂}, $Z_{CO_2, real}$ = realer CO₂-Zertifikatspreis, €/kg_{CO₂}

Für den Fall, dass der Wert von VK positiv ist, entspricht dieser den Kosten, die für die Speicherung von Kohlendioxid in Form eines chemischen Produktes anfallen. Für den Fall, dass VK einen negativen Wert annimmt, entspricht dieser dem Gewinn, der durch die Nutzung als Rohstoff bei einem CO_2 -basierten Prozess erzielt werden kann.

5.3.1 CO_2 -Vermeidungskosten verschiedener Reduktionsoptionen

Zur späteren Einordnung der CO_2 -Vermeidungskosten für die Reduktion von CO_2 durch die Synthese von chemischen Produkten, erfolgt an dieser Stelle eine Übersicht der Vermeidungskosten alternativer Reduktionsoptionen.

In einer Studie von McKinsey & Company [96] aus dem Jahre 2007, wurden unter anderem Kosten und Potential verschiedener CO_2 -Reduktionsoptionen (siehe Tab. 30) im Energiesektor für das Jahr 2020 betrachtet. Der Energiesektor umfasst dabei sämtliche zentrale, industrielle und dezentrale Anlagen zur Strom- und Fernwärmeerzeugung. Die unterschiedlichen CO_2 -Reduktionsoptionen wurden bezüglich ihres Vermeidungspotentials von Treibhausgasen und ihrer Nettokosten im Vergleich zu entsprechenden Referenztechnologien bewertet, die durch die Reduktionsoptionen verdrängt werden. So führt beispielsweise der Ausbau von erneuerbaren Energien zu einem verminderten Zubau an fossilen Kraftwerksprozessen. Die Berechnung der Vermeidungskosten erfolgte zum einen aus der Perspektive des jeweiligen Entscheiders als auch aus der gesamtwirtschaftlichen Perspektive. Insbesondere fallen die Vermeidungskosten bei den erneuerbaren Energien aus der Entscheider-Perspektive aufgrund von Förderungen deutlich geringer aus. Wie in Tab. 30 dargestellt ist, weist im Jahr 2020 der Ausbau erneuerbarer Energien voraussichtlich das größte Vermeidungspotential in Höhe von 34 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalent bei durchschnittlichen Vermeidungskosten von 32 €/t aus Entscheider-Perspektive auf. Aus der gesamtwirtschaftlichen Perspektive liegen die Vermeidungskosten jedoch um das 2,5-fache höher. Auch die Substitution von Braunkohle und Steinkohle durch Erdgas bei der Stromerzeugung hat das Potential bei durchschnittlichen Vermeidungskosten in Höhe von 39 €/t im Jahr 2020 zu einer jährlichen Emissionsminderung von 18 Mio. Tonnen an Treibhausgasen beizutragen. Durch verbesserte Kraftwerkstechnik können im Jahr 2020 sogar 1,8 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalent pro Jahr wirtschaftlich aufgrund negativer CO_2 -Vermeidungskosten eingespart werden. Die negativen Vermeidungskosten entstehen dadurch, dass die Investition für die Effizienzsteigerung der Kraftwerksprozesse geringer ausfällt als die Kostenersparnis durch den niedrigeren Rohstoffbedarf.

Durch „Carbon Capture and Storage“ werden nach McKinsey & Company im Jahr 2020 etwa 6 Mio. Tonnen CO_2 -Äquivalent durch erste Pilot- und Demonstrationsanlagen vermieden. Aufgrund des „Kohlendioxid-Speichergesetzes KSpG“ vom 17. August 2012 [7] ist die geologische Speicherung von CO_2 jedoch in Deutschland auf 4 Mio. Tonnen beschränkt. Da dieses Gesetz bei der Studie noch nicht bekannt war, ist das Ziel einer geologischen Speicherung von 6 Mio. Tonnen im Jahr 2020 nicht mehr realisierbar. Bei

der Angabe der Vermeidungskosten wird in der Studie nicht zwischen den verschiedenen Abtrenn-Routen (vergleiche Kapitel 4.2.3.1), sondern lediglich zwischen den Energieträgern unterschieden. Für mit Braunkohle betriebene Kraftwerksprozesse liegen die Vermeidungskosten der CO₂-Abtrennung inklusive Transport und geologischer Speicherung bei 31 €/t. Beim Betrieb mit Steinkohle als Energieträger betragen diese 50 €/t.

Tab. 30: Vermeidungskosten und -potential verschiedener CO₂-Reduktionsoptionen nach einer Studie von McKinsey & Company für das Jahr 2020 [96].

CO ₂ -Reduktionsoption	Vermeidungspotential, Mio. Tonnen CO ₂ -Äquivalent	CO ₂ -Vermeidungs- kosten, €/t
Verbesserte Kraftwerkstechnik		
Erdgas (Neubau)	0,7	-2
Braunkohle (Neubau)	2,7	17
Steinkohle (Neubau)	2,9	49
Erdgas (Retrofit)	0,2	-3
Braunkohle (Retrofit)	0,8	-10
Steinkohle (Retrofit)	0,1	-22
	Σ 7	Ø 24
Ausbau erneuerbarer Energien		
Stromerzeugung aus Wind		
Onshore	11	34 ¹ (58 ²)
Offshore	11,4	39 ¹ (104 ²)
Stromerzeugung aus Biomasse		
Co-firing	0,6	35 ¹ (35 ²)
Biogaskraftwerk	3,8	14 ¹ (40 ²)
Biomassenkraftwerk	5	30 ¹ (57 ²)
Photovoltaik		
Freifläche	1,1	-6 ¹ (153 ²)
Gebäude	0,7	-49 ¹ (213 ²)
	Σ 34	Ø 32¹ (80²)
Kraft-Wärme-Kopplung		
Steinkohle	0,2	17
Erdgas	0,1	49
	Σ 0,3	Ø 28
Carbon Capture and Storage (CCS)		
Braunkohle (Neubau)	2,6 ³	31
Steinkohle (Neubau)	3,2 ³	50
	Σ 6	Ø 42²
Substitution von Brennstoffen bei der Stromerzeugung		
Erdgas statt Braunkohle	8,8	50
Erdgas statt Steinkohle	8,9	28
	Σ 18	Ø 39

¹ Entscheider-Perspektive ; ² Gesamtwirtschaftliche Perspektive; ³ Erste Pilot- und Demonstrationsanlagen; ³ Inklusive Speicherung von CO₂ in Aquiferen (6 €/t_{CO2}) und Transport (5 €/t_{CO2})

6 Vorauswahl CO₂-basierter Reaktionen

In Kapitel 3 wurde ausführlich beschrieben, wie Kohlendioxid abhängig vom Reaktionspartner zu den unterschiedlichsten Produkten reagieren kann. Die Literatur weist eine Vielzahl von Reaktionen auf, die den gezeigten Mechanismen entsprechen, in denen CO₂ als Edukt eingesetzt wird. Zum Großteil wurden diese Reaktionen bisher nur im Rahmen der Grundlagenforschung im Labormaßstab synthetisiert, ohne das Potential für die chemische Industrie abzuschätzen. Ziel dieses Kapitels ist es Reaktionen zu selektieren, die das mengenmäßige Potential haben zur Reduktion von CO₂ beizutragen, als auch wirtschaftlich von Interesse sein können. Damit bildet dieses Kapitel die Grundlage für die ausgewählten Stoffe, die im folgenden Kapitel 7 bezüglich ihres CO₂-Reduktionspotentials gegenüber den entsprechenden konventionellen Prozessen analysiert werden. Für die Selektion wurden 123 Reaktionen aus der Literatur, die im Anhang 12.4 aufgelistet sind, systematisch erfasst. Mit Hilfe von eigens in dieser Arbeit entwickelten Auswahlkriterien anhand eines Punktesystems wurden diese relativ zueinander bewertet und in eine Rangliste eingeordnet.

Zuvor erfolgt jedoch eine Unterteilung der im Anhang 12.4 aufgelisteten Chemikalien in Bulk- und Feinchemikalien. Die Unterteilung der Chemikalien in diese Kategorien wird durchgeführt, da einige Auswahlkriterien bei den Bulkchemikalien anders gewählt werden als bei den Feinchemikalien. Dies ist unter anderem auf die unterschiedliche Qualität der zugrundeliegenden Daten zurückzuführen, aber auch auf die Tatsache, dass einige Auswahlkriterien spezielle nur für eine der Kategorien aussagekräftige Resultate liefern. Daher erfolgt auch die relative Bewertung der möglichen CO₂-basierten Produkte für Bulkchemikalien und Feinchemikalien in zwei separaten Ranglisten.

6.1 Bewertungskriterien

In den beiden folgenden Kapiteln 6.1.1 und 6.1.2 werden die eigens in dieser Arbeit entwickelten Bewertungskriterien für Bulk- und Feinchemikalien vorgestellt.

6.1.1 Bulkchemikalien

Um das Potential der Reaktionen beziehungsweise Produkte relativ zueinander einzuordnen, wurden folgende Bewertungskriterien in dieser Arbeit entwickelt:

Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff

Die spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff ergibt sich aus der Masse an Kohlendioxid, die nach der Reaktionsgleichung für die Herstellung von einem Kilogramm Produkt benötigt wird. Dies wird bei bekannter Netto-Reaktionsgleichung nach Gl. 77 berechnet. Die jeweiligen Nettoreaktionen für alle in dieser Arbeit betrachteten Reaktionen sind im Anhang 12.4 aufgeführt.

$$\frac{m_{\text{CO}_2}}{m_P} = \frac{|v_{\text{CO}_2}| \cdot M_{\text{CO}_2}}{v_P \cdot M_P} \quad \text{Gl. 77}$$

Mit: m_{CO_2} = Masse Kohlendioxid, kg; m_P = Masse des Produkts, kg;

v = stöchiometrischer Koeffizient; M_{CO_2} = molare Masse Kohlendioxid, 0,04401 kg/mol;

Die spezifische Masse von CO₂, die als Rohstoff für die Herstellung eines Produktes benötigt wird, ist von Interesse, da diese je nach Zielprodukt stark variieren kann. So werden beispielsweise bei der Synthese von einem Kilogramm Methanol 1,37 Kilogramm CO₂ als Rohstoff verbraucht, da ein Sauerstoffatom des Kohlendioxids mit Wasserstoff zu Wasser abreagiert. Im Gegensatz dazu werden bei der Synthese von einem Kilogramm Salicylsäure nur 0,318 Kilogramm CO₂ benötigt, da der Co-Reaktand von Kohlendioxid bereits den Großteil der Masse des Zielmoleküls ausmacht. Je höher der Anteil an CO₂ im Zielprodukt ist, desto mehr CO₂ kann als Rohstoff für die Herstellung verbraucht und somit zunehmend auf Kohlenstoff aus anderen Quellen verzichtet werden.

CO₂-Reduktionspotential

Das CO₂-Reduktionspotential ergibt sich aus dem Produkt der spezifisch eingesetzten Masse von CO₂ als Rohstoff (Gl. 77) und der gesamten Produktionsmenge des hergestellten Produktes innerhalb der 27 Staaten der Europäischen Union im Jahr 2011. Das CO₂-Reduktionspotential zeigt damit die Masse von CO₂ an, die bei vollständiger Substitution des konventionellen Prozesses als Rohstoff innerhalb der Europäischen Union eingesetzt werden könnte. Die dazu benötigten Daten für die Produktionsmengen der einzelnen Bulkchemikalien für das Jahr 2011 wurden primär aus der ProdCom- (französisch: Production Communautaire) Datenbank des statistischen Amtes der Europäischen Union (EUROSTAT) [97] sowie als zweite Wahl über die Datenbank der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) [98] genommen. Genauere Informationen zu den Datenbanken sind im Anhang 12.4 zu finden.

Relative Wertschöpfung

Das Beurteilungskriterium der relativen Wertschöpfung soll den Wirtschaftlichkeitsaspekt in die Bewertung mit einbringen. Die relative Wertschöpfung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Wert des erzeugten Produktes und den Kosten der eingesetzten Edukte (CO₂ und Co-Reaktand), dividiert durch den Wert des Produktes (Gl. 77). Die eingesetzten Edukte und Produkte beziehen sich dabei auf die Netto-Reaktionsgleichung zur Herstellung des Produktes über CO₂. Katalysatoren und Hilfsreagenzien werden an dieser Stelle nicht mit berücksichtigt.

$$\text{Relative Wertschöpfung} = \frac{(m_P \cdot W_P) - \sum (m_{E,i} \cdot W_{E,i})}{\sum (m_{E,i} \cdot W_{E,i})} \quad \text{Gl. 78}$$

Mit: m_P = Masse des hergestellten Produktes, kg; $m_{E,i}$ = Masse des eingesetzten Eduktes i , kg;

W_P = Wert des Produktes pro kg, €/kg; $W_{E,i}$ = Wert des eingesetzten Eduktes i , €/kg

Die Preise pro Kilogramm der Co-Reaktanden sowie der Wert der Produkte wurden hauptsächlich über die ProdCom-Datenbank des statistischen Amtes der Europäischen Union (EUROSTAT) [97] sowie, wenn dort nicht verfügbar, über die Handelsplattform Alibaba.com [99] bestimmt. Näheres zu Alibaba.com ist im Anhang 12.4 zu finden.

Unabhängigkeit der Co-Reaktanden von fossilen Rohstoffen

Speziell für die Bulkchemikalien wird als zusätzliches Kriterium die Möglichkeit der Unabhängigkeit der Co-Reaktanden von fossilen Rohstoffen mit in die Bewertung aufgenommen. Das bedeutet, dass der enthaltene Kohlenstoff im Produkt ausschließlich aus Kohlendioxid stammt. Dieses Kriterium unterstreicht die Unabhängigkeit der Produktion von fossilen Quellen und die damit verbundene nachhaltige Herstellung des Produktes. Ein Beispiel für eine Reaktion, bei der komplett auf fossile Rohstoffe verzichtet werden kann, ist die Reaktion von CO₂ und Wasserstoff zu Methanol, unter der Voraussetzung, dass der Wasserstoff über Elektrolyse von Wasser hergestellt wird.

6.1.2 Feinchemikalien

Die eigens entwickelten Bewertungskriterien für Feinchemikalien unterscheiden sich in einigen Punkten von denen der Bulkchemikalien. Beispielsweise fällt das Kriterium der Unabhängigkeit der Co-Reaktanden von fossilen Rohstoffen für Feinchemikalien weg, da die Feinchemikalien in der Regel große Moleküle sind, bei denen nur ein kleiner Teil des Kohlenstoffs aus Kohlendioxid stammt. Die Einführung von neuen Kriterien verfolgt das Ziel, die Feinchemikalien sensibler in eine Rangordnung einzustufen. Die erstellten Auswahlkriterien zur relativen Einordnung der Feinchemikalien untereinander sind:

Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff

Die spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff wird analog zu den Bulkchemikalien berechnet (siehe Abschnitt 6.1.1 „Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff“).

Produktionsmengen der Stoffgruppen

Die Produktionsmenge der Stoffgruppen relativ zueinander ersetzt an dieser Stelle das Kriterium des CO₂-Reduktionspotentials, welches für die Bewertung der Bulkchemikalien eingeführt wurde. Dies resultiert aus der Tatsache, dass für die Feinchemikalien im Rahmen dieser Arbeit keine individuellen Produktionsmengen ermittelt werden konnten. Die Ermittlung der Produktionsmenge von Stoffgruppen ist über die ProdCom-Datenbank des statistischen Amtes der Europäischen Union [97] möglich. Diese Stoffgruppen beinhalten nicht nur die Stoffe, die in dieser Arbeit betrachtet werden, sondern alle Chemikalien, die der entsprechenden Gruppe angehören und in der Europäischen Union innerhalb eines Jahres produziert werden. Dennoch werden die hier betrachteten Feinchemikalien den entsprechenden Stoffgruppen aus der ProdCom-Datenbank zugeordnet und die Produktionsmengen der Stoffgruppen verglichen. Damit soll eine

Aussage über die mengenmäßige Bedeutung eines Stoffes, mittels des Vergleichs der Produktionsmenge der Stoffgruppe, relativ untereinander abgeschätzt werden. Da über die Bestimmung der Produktionsmengen der Stoffgruppen keine direkte Aussage über einen individuellen Stoff getroffen werden kann, werden die vergebenen Punkte für dieses Auswahlkriterium bei den Feinchemikalien nur zu einem Viertel bei der Gesamtbeurteilung berücksichtigt.

Relative Wertschöpfung

Der Handelswert für einige Feinchemikalien sowie deren Edukte konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt werden. Aus diesem Grund wird für einige Feinchemikalien und deren Ausgangsstoffen der durchschnittliche Handelswert der Stoffgruppe aus der ProdCom-Datenbank des statistischen Amtes der Europäischen Union [97] zur Bestimmung der relativen Wertschöpfung herangezogen. Analog zu den Produktionsmengen beinhaltet der angegebene Handelswert einen durchschnittlichen Wert für alle innerhalb der 27 EU-Staaten produzierten Chemikalien, die der entsprechenden Stoffgruppe angehören. Die Berechnung der relativen Wertschöpfung erfolgt analog zu denen der Bulkchemikalien (siehe Abschnitt 6.1.1 „Relative Wertschöpfung“). Aufgrund der Ungenauigkeit bei der Bestimmung der Handelswerte der Feinchemikalien sowie deren Ausgangsstoffe, werden die vergebenen Punkte für das Auswahlkriterium der relativen Wertschöpfung bei den Feinchemikalien nur zu einem Viertel bei der Gesamtbeurteilung berücksichtigt.

Wissenschaftliche Relevanz

Die wissenschaftliche Relevanz, gemessen an der Anzahl der Referenzen die ein Produkt hat, soll die Bedeutung eines Stoffes für die chemische und pharmazeutische Industrie widerspiegeln. Ein chemischer Stoff, der oft Bestandteil von Veröffentlichungen ist, kann entweder vielseitig eingesetzt werden oder bildet den Grundstoff vieler weiterer Produkte. Die Anzahl an Referenzen für alle in dieser Arbeit betrachteten Feinchemikalien wurde im Zeitraum von Januar bis April 2013 über die Datenbank SCI-Finder [100] ermittelt. SCI-Finder ist eine vom Chemical Abstract Service entwickelte Datenbank und zählt zu den größten Datenbanken für Informationen über chemische Verbindungen und Reaktionen. Weitere Informationen zu SCI-Finder sind im Anhang 12.4 aufgeführt.

Technische Verfügbarkeit

Das Auswahlkriterium der technischen Verfügbarkeit bringt zum Ausdruck, welche der Feinchemikalien in größerem Maßstab erworben werden können. Dies ist von besonderem Interesse, da Chemikalien, die nur in größeren Mengen gehandelt werden, auch potentielle Stoffe für neue Synthesemethoden wie zum Beispiel über CO₂ darstellen. Die technische Verfügbarkeit der Feinchemikalien wurde aus dem angebotenen Inventar der Handelsplattform Alibaba.com und dem Herstellerverzeichnis von Chemical Register entnommen. Genauere Informationen zu den Firmen sind im Anhang 12.4 zu finden.

6.2 Erfassung von Reaktionen und Unterteilung in Bulk- und Feinchemikalien

In Kapitel 3 wurde beschrieben, zu welchen Stoffgruppen CO₂ in Abhängigkeit des Reaktionspartners reagieren kann. Auf dieser Basis erfolgte in der Datenbank SCI-Finder eine gezielte Recherche nach Stoffen, die zu diesen Stoffgruppen gehören und mittels CO₂ als Rohstoff synthetisiert werden können. Bei der Recherche wurden 123 Chemikalien erfasst, die im Anhang 12.4 aufgelistet sind. Die genaue Anzahl der erfassten Chemikalien resultiert dabei aus der Absicht, einen möglichst weiten Bereich der CO₂-Nutzungsreaktionen zu unterschiedlichsten Produkten gemäß ihrer Zugehörigkeit zu den in Tab. 4 aufgelisteten Stoffgruppen zu untersuchen.

Definitionsgemäß wird eine Chemikalie als Bulkchemikalie bezeichnet, wenn die weltweite jährliche Produktionsmenge 10.000 Tonnen überschreitet [101]. Die in dieser Arbeit ermittelten Produktionsmengen der betrachteten Stoffe beziehen sich auf die 27 Staaten der Europäischen Union für das Jahr 2011. Aus diesem Grund wird die Grenze für die Einordnung zur Bulkchemikalie auf eine jährliche Produktionsmenge von mindestens 10 bis 100 Tonnen innerhalb der 27 Staaten der Europäischen Union festgelegt. Unter Berücksichtigung dieser Grenze können die betrachteten 123 Produkte in 23 Bulkchemikalien, aufgelistet in Tab. 31 und 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Tab. 32, unterteilt werden. Die Tabellen beinhalten neben den Namen der Verbindungen auch die Nummer, unter welcher die Stoffe im Anhang 12.4 aufgeführt sind. Alle für die Bewertung erforderlichen Daten sind dort in tabellarischer Form erfasst. Speziell für die Feinchemikalien erfolgt in Tab. 32 eine zusätzliche Einordnung der Chemikalien in die zugehörigen Stoffgruppen. Diese Einordnung ist nötig, um Produktionsmengen und Handelspreise über die ProdCom-Datenbank des statistischen Amtes der Europäischen Union ermitteln zu können.

Tab. 31: Auflistung der 23 Bulkchemikalien aus den im Anhang 12.4 aufgeführten 123 Reaktionen bzw. Produkten sowie die Nummer, unter der die Stoffe im Anhang erfasst wurden.

Nr. Anhang	Trivial-Name	Nr. Anhang	Trivial-Name
1	Ameisensäure	30	Benzoessäure
2	Formaldehyd	31	Propanol
3	Methanol	32	Acrylsäure
4	Styrol	33	Methylacrylsäure
5	Oxalsäure	34	Ethylenoxid
6	Dimethylether	35	Propionsäure
7	Salicylsäure	63	Dimethylcarbonat
8	p-Salicylsäure	64	Diethylcarbonat
25	Formylameisensäure	68	Ethylencarbonat
27	Acetaldehyd	69	Propylencarbonat
28	Aceton	80	Harnstoff
29	Essigsäure		

Unter den aufgeführten Bulkchemikalien und Feinchemikalien befinden sich keine Polymere, da eine Beurteilung von Polymeren mit den Kriterien aus Kapitel 6.1.1 und 6.1.2 nicht umsetzbar ist. Wie schon in den Grundlagen in Kapitel 3.5.2 beschrieben, sind die Eigenschaften von Polycarbonaten vom Molekulargewicht der Polymerkette, dem

Grad der Verknotung der Ketten sowie der Art der Endgruppen abhängig. Die in der Literatur beschriebenen CO₂-basierten Synthesen zu Polycarbonaten führen zu neuen Kunststoffen, die nicht direkt existierende Kunststoffe substituieren können. Das Einsatzgebiet der CO₂-basierten Kunststoffe muss anhand ihrer Eigenschaften wie der Glass-Übergangstemperatur, des kristallinen Schmelzpunktes, der Zug-, Druck- und Biegefestigkeit sowie der Ermüdungs- und Schlagbeständigkeit ermittelt werden. Entsprechend ihrer Eigenschaften können die CO₂-Kunststoffe für bestehende oder neue Anwendungen auf dem Markt eingeführt werden.

Tab. 32: Auflistung der 100 Feinchemikalien aus den im Anhang 12.4 aufgeführten 123 Reaktionen bzw. Produkten sowie die Nummer, unter der die Stoffe im Anhang erfasst wurden und deren Einordnung in die zugehörige Stoffgruppe.

Stoffgruppe	Nr. Anhang	IUPAC-Bezeichnung oder Trivial-Name
ProdCom Nr. 20143475 Carbonsäuren mit zusätzlicher Sauerstofffunktion, ihre Anhydride, Halogenide, Peroxide und Peroxysäuren (ohne Salicyl- und Citronensäure)	9	3-Oxo-3-phenylpropansäure
	10	p-Methylbenzoylessigsäure
	11	4-Chlorbenzoylessigsäure
	12	p-Brombenzoylessigsäure
	13	p-Methoxybenzoylessigsäure
	14	1-Oxo-2-indanencarbonsäure
	17	o-Hydroxybenzoylameisensäure
	18	2-Carboxy- α -tetralone
	19	5-Methyl-3-oxohexansäure
	20	3-Oxopentandicarbonsäure
	21	2-Oxo-1,3-cyclohexandicarbonsäure
	22	2-Carboxycyclohexanon
ProdCom Nr. 20143440 Aromatische mehrbasische Carbonsäuren, ihre Anhydride, Halogenide, Peroxide,...	24	4-Hydroxy-4-phenyl-2-butansäure
	26	2-Formylbutansäure
ProdCom Nr. 20143370 Aromatische einbasige Carbonsäuren, ihre Anhydride, Halogenide, Peroxide, ... (ohne Benzoesäure, Phenylelessigsäure...)	15	1 H-Inden-1,3dicarbonsäure
	16	9-H-fluorene-9-carbonsäure
ProdCom Nr. 20145210 Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom (inklusive Coumarine, Methylcoumarine und Ethylcoumarin, ohne andere Lactone)	23	Phenylpropiolsäure
	44	4-Hydroxycoumarin
	45	7-Methyl-4-hydroxycoumarin
	46	8-Methyl-4-hydroxycoumarin
	47	4-Hydroxy-3-methylcoumarin
	48	3-Ethyl-4-hydroxycoumarin
	49	3-Phenyl-4-hydroxycoumarin
	50	7-Methoxy-4-hydroxy-coumarin
	51	3,6-Dimethyl-hydroxy-coumarin

Fortsetzung von Tab. 32.

Stoffgruppe	Nr. Anhang	IUPAC-Bezeichnung oder Trivial-Name
ProdCom Nr. 21103110 Lactone (ohne Coumarine, Methylcoumarine und Ethylcoumarin)	36	4,6-Dibutyl-2-pyrone
	37	Tetraethylpyrone
	38	Tetrapropyl-2-pyranon
	39	4,6 Dimethyl-2-pyrone
	40	4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on
	41	4-Hydroxy-5,6-dimethylpyran-2-on
	42	4-Hydroxy-6-phenyl-2H-pyran-2-on
	43	1,4-Diethyl-5,6,7,8-tetrahydro-3H-2-benzopyran-3-on
	52	1(3H)-Isobenzofuranon
	53	7-Methoxy-1(3H)-isobenzofuranon
	54	6,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon
ProdCom Nr. 20143310 Ungesättigte acyclische sowie alicyclische einbasische Carbonsäuren und ihre Anhydride, Halogenide, Peroxide, Peroxysäuren (ohne Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und deren Ester und Salze)	55	5,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon
	56	Furo[3,4-e]-1,3-benzodioxol-8(6H)-on
	57	4-Methyl-2(5H)
	58	3-Ethyl-2-methyl-cyclopentancarboxylsäure
	59	3-Ethenyl-2-methylen-cyclopentan-carboxylsäure
	60	5-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure
ProdCom Nr. 20143383 Acyclische und alicyclische mehrbasige Carbonsäuren	61	6-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure
	65	Diallylcarbonat
	66	Benzylcarbonat
	67	Bis(methallyl)carbonat
	62	3-Hexendisäure
ProdCom Nr. 20145225 Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff, nur als Heteroatom(e), ohne andere Lactone	70	4-Ethyl-1,3-Dioxolan-2-on
	71	4-Butyl-1,3-dioxolan-2-on
	72	4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on
	73	4-(Hydroxymethyl)-3-dioxolan-2-on
	74	1,1-Dimethylethylencarbonat
	75	4-Ethenyl-1,3-dioxolan-2-on
	76	Cyclohexencarbonat
	77	1,3-Dioxan-2-on
	78	4,4-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxolan-2-on
	79	4-Methylene-1,3-ioxaspiro[4.5]-decan-2-on
ProdCom Nr. 20144310 Harnstoffderivate sowie Salze dieser Erzeugnisse	81	N,N-Bisphenylmethylurea
	82	N,N'-Dicyclohexylurea
	83	N,N'-Diphenylurea
	84	N,N'-Bis(phenylmethyl)urea
	85	N,N'-Diisopropylurea
	86	N,N'-Dipropylurea
	87	N,N'-Dibutylurea
	88	N,N'-Diisobutylurea
	89	N,N'-Di-sec-butylurea
	90	N,N'-Dihexylurea
	91	N,N'-Diallylurea
	92	1,3-Bis(2methoxyethyl)urea
	93	2-Imidazolidion
	94	4-Methyl-2-imidazolidion
	95	Tetrahydro-2-pyrimidion
	96	Hexahydro-2-benzimidazolinon
	97	3,4-Dihydro-1H-quinazolin-2-on

Fortsetzung von Tab. 32.

Stoffgruppe	Nr. Anhang	IUPAC-Bezeichnung oder Trivial-Name
ProdCom Nr. 21102070 Cyclische Amide einschließlich Carbamate sowie Salze dieser Erzeugnisse	98	4-Benzylloxazolidin-2-on
	99	(R)-4-Phenyl-1,3-oxazolidin-2-on
	100	4(S)-Isopropylloxazolidin-2-on
	101	5-Phenyl- 2-oxazolidinon
	102	3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-on
	103	2-Oxazolidion
	104	4(S)-Isopropylloxazolidin-2-one
	105	Diphenyl-5,6,7,7a-tetrahydro- pyrrolo[1,2-c]oxazol-3(1H)-on
	106	4-Methyl-2-oxazolidinon
ProdCom Nr. 21102060 Acyclische Amide einschließlich Carbamate sowie Salze dieser Erzeugnisse	107	2-Oxazolidion
	108	Ethylcarbamat
	109	Methylcarbamat
	110	Butylcarbamat
	111	Phenylmethylcarbamatsäuremethylester
	112	Phenylethylcarbamatsäuremethylester
	113	Ethyl N-(cyclohexylmethyl)carbamat
ProdCom Nr. 20144450 Isocyanate	114	Methylphenylurethan
	115	Ethylphenylurethan
	116	Phenylcarbimide
	117	n-Isopropylisocyanat
	118	n-Butylisocyanat
	119	Tertbutylisocyanat
	120	Isocyanatocyclohexan
	121	n-Hexylisocyanat
	122	Isocyanatomethan
	123	p-Tolylisocyanat

6.3 Bewertung der Bulkchemikalien

Die Bewertung der Bulkchemikalien erfolgt in diesem Kapitel nach den Bewertungskriterien, die in Kapitel 6.1.1 vorgestellt wurden. Die Bewertung der einzelnen Kriterien erfolgt mittels eines Punktesystems. Für bestimmte Wertebereiche werden Punkte zwischen 1 und 5 vergeben, wobei mit steigender Punktzahl die Attraktivität eines Produktes bezüglich der CO₂-basierten Synthese zunimmt. Die Wertebereiche für die Punktevergabe werden für alle Kriterien so eingeteilt, dass es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Punkte über alle betrachteten Produkte kommt. Zur Erstellung der Rangliste der Produkte relativ zueinander werden die Punkte der einzelnen Kriterien addiert.

Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff

In Abb. 34 ist die spezifisch eingesetzte Masse von CO₂, die als Rohstoff nach der Stöchiometrie der entsprechenden Reaktionsgleichung für das jeweilige Produkt eingesetzt wird sowie die Bereiche für die Punktevergabe dargestellt. Die Masse an CO₂, die für die Herstellung von einem Kilogramm Produkt benötigt wird, variiert zwischen 0,31 kg für Salicylsäure bis hin zu 1,91 kg für die Synthese von Dimethylether. Der relativ niedrige Wert für die Synthese von Salicylsäure ist auf die geringen Anteile an CO₂ im

Produkt-Molekül zurückzuführen. Die Reaktion zur Salicylsäure erfolgt über CO₂ und Phenol, wobei das Phenol bereits 68 Gew.-% des Zielmoleküls einbringt. Bei der Synthese von Dimethylether reagieren zwei CO₂-Moleküle mit leichtem Wasserstoff. Dabei stammen fast 87 Gew.-% des Dimethylethers aus dem CO₂-Molekül. Zudem bildet sich bei der Reaktion Wasser, dessen Sauerstoffatom ebenfalls aus dem Kohlendioxidmolekül stammt.

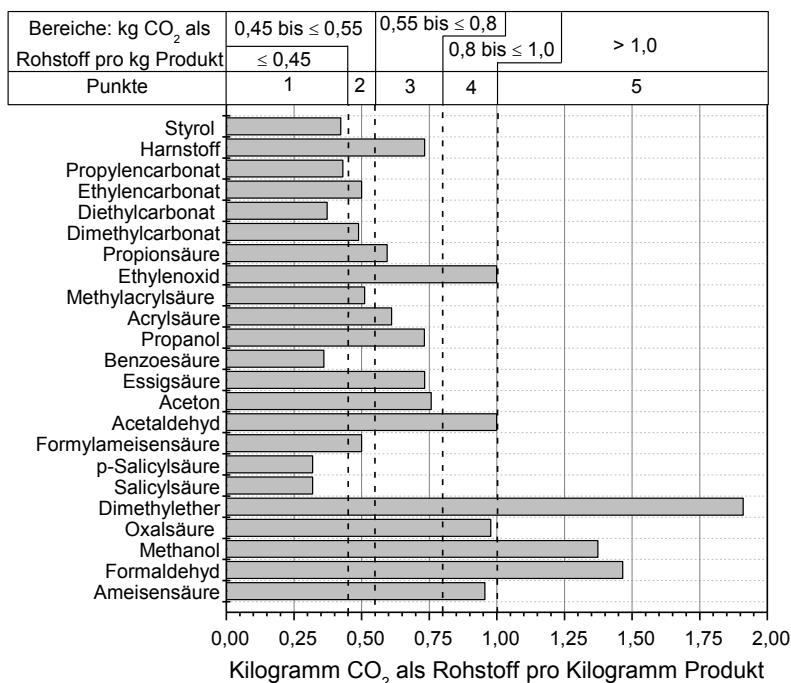
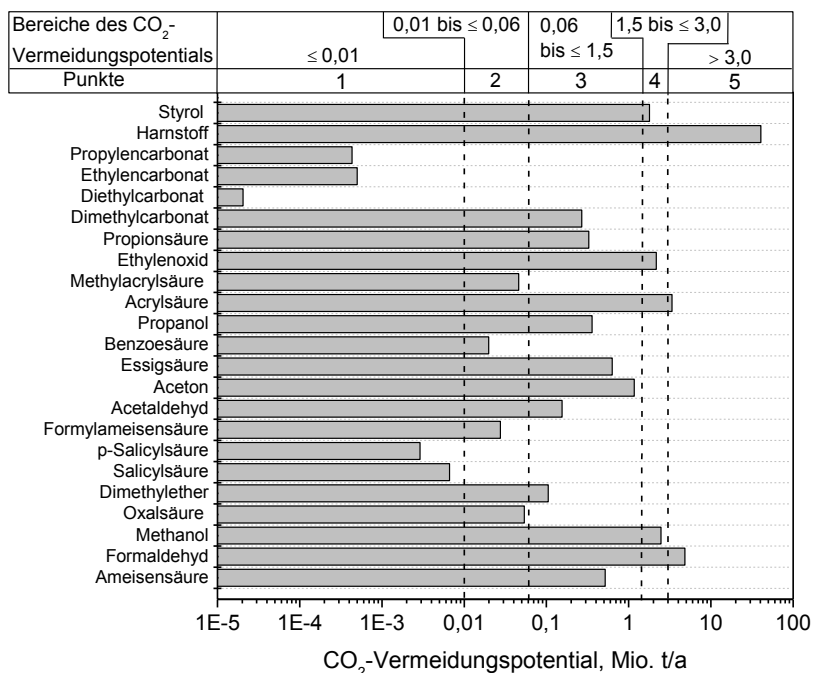


Abb. 34: Masse CO₂ zur Produktion von einem Kilogramm Produkt der 23 Bulkchemikalien.

CO₂-Reduktionspotential

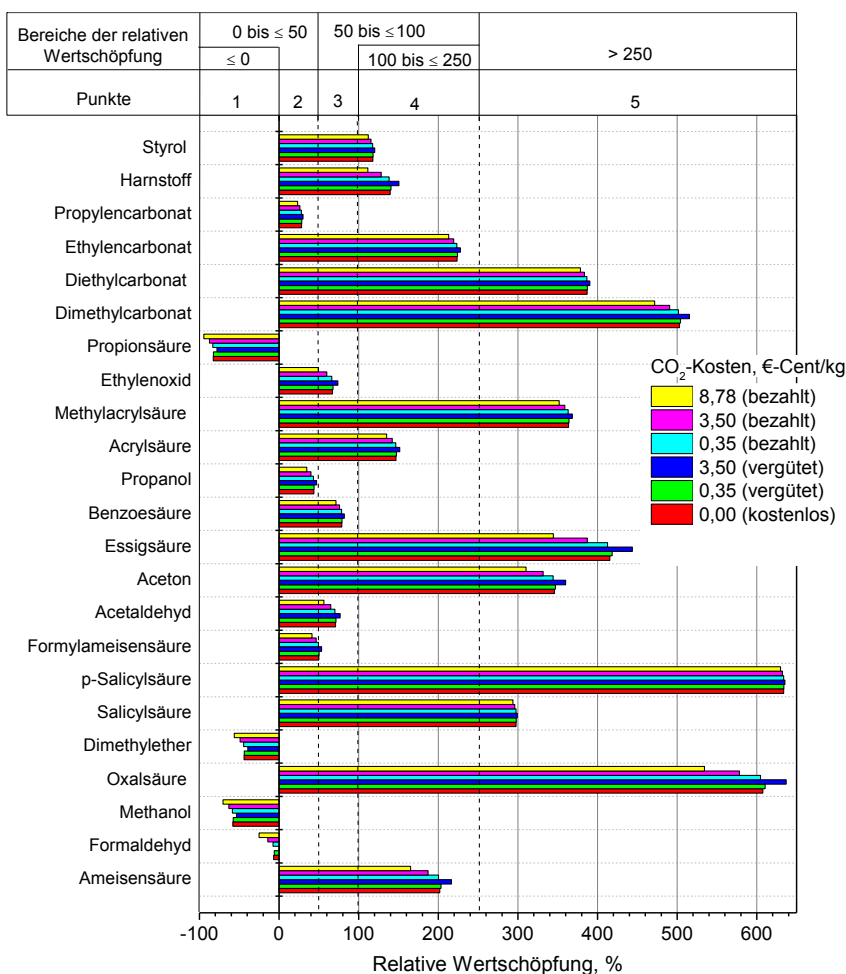
Das CO₂-Reduktionspotential für die Bulkchemikalien sowie die Einteilung der Bereiche für die Punktevergabe ist in Abb. 35 dargestellt. Das CO₂-Reduktionspotential, für den Fall der vollständigen Substituierung der konventionellen Synthesemethode durch die CO₂-basierte Methode innerhalb der 27 EU Staaten, liegt für die meisten Stoffe unterhalb einer Mio. Tonnen pro Jahr. Ein deutlich höheres CO₂-Reduktionspotential weist die Harnstoffsynthese mit über 40 Millionen Tonnen pro Jahr auf. Jedoch erfolgt bereits die konventionelle Synthese von Harnstoff ausschließlich über CO₂ (siehe Kapitel 3.1.1), sodass zukünftig kein neues Potential für die CO₂-Nutzung gegeben ist. Unter der Vernachlässigung von Harnstoff könnten für die übrigen 22 Bulkchemikalien insgesamt ungefähr 20 Millionen Tonnen CO₂ als Rohstoff eingesetzt werden.

Abb. 35: CO₂-Reduktionspotential für Bulkchemikalien, Stand: 2011.

Relative Wertschöpfung

Bei der Berechnung der relativen Wertschöpfung wird für die Reaktionen, bei denen Wasserstoff als Co-Reaktand eingesetzt wird, von einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg ausgegangen. Dieser Preis entspricht den durchschnittlichen Wasserstoffgestehungskosten, die für die Bereitstellung des Wasserstoffes durch zentrale alkalische Elektrolyse betrieben mit Windstrom anfallen (siehe Kapitel 4.2.2). Zwar sind die Kosten für die Wasserstoffbereitstellung durch Erdgasreformierung in Höhe von durchschnittlich 1,22 €/kg_{H₂} (siehe Kapitel 4.2.1) deutlich niedriger, jedoch sind die spezifischen CO₂-Emissionen der Erdgasreformierung (siehe Kapitel 4.2.1) deutlich höher als der spezifische Einsatz von CO₂ als Rohstoff für die entsprechende Reaktion.

Als Preis für das als Rohstoff eingesetzte Kohlendioxid werden mehrere Fälle betrachtet (siehe Abb. 36). Neben der Annahme, das eingesetzte CO₂ stehe kostenlos zur Verfügung, wird auch der aktuelle Marktpreis in Höhe von 8,78 €/Cent/kg [97] sowie der aktuelle Preis von CO₂-Zertifikaten betrachtet. Für den Zertifikatspreis in Höhe von 0,35 €/Cent/kg [102] wird davon ausgegangen, dass die Annahme von CO₂ in Höhe dieses Wertes von den Emittenten vergütet wird, beziehungsweise der Wert an die Emittenten gezahlt werden muss. Um einen zukünftigen Preisanstieg von CO₂-Zertifikaten zu berücksichtigen, wird außerdem noch ein 10-mal höherer Zertifikatspreis betrachtet. Die relative Wertschöpfung der betrachteten 23 Bulkchemikalien für die verschiedenen CO₂-Preise sowie der Bereiche für die Punktevergabe ist in Abb. 36 dargestellt.

Abb. 36: Relative Wertschöpfung der Bulkchemikalien unter Annahme verschiedener CO₂-Preise.

Wie in Abb. 36 zu sehen ist, haben die unterschiedlichen angesetzten Kosten für Kohlendioxid bei den meisten Stoffen nur einen sehr geringen und somit vernachlässigbaren Einfluss auf die relative Wertschöpfung. Der Grund dafür ist, dass der Preis von Kohlendioxid selbst mit 8,78 €/Cent/kg gegenüber dem Preis der Co-Reaktanden und der erhaltenen Produkt (siehe Angang 12.4) gering ausfällt. Für die Synthese von Propionsäure, Dimethylether, Methanol und Formaldehyd fällt die relative Wertschöpfung negativ aus, da die Kosten für die eingesetzten Edukte höher sind als der Verkaufspreis dieser Produkte. Alle diese Stoffe haben mit Ausnahme der Propionsäure gemeinsam, dass Wasserstoff der einzige Co-Reaktand von Kohlendioxid ist. Damit kann bei einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg (siehe oben) keine wirtschaftliche Herstellung dieser Produkte erzielt werden. Die negative Wertschöpfung im Fall der Propionsäure, ist hauptsächlich auf den extrem niedrigen Stoffpreis in Höhe von 7,5 €/Cent/kg [99]

zurückzuführen. Eine Ausnahme bildet die Synthese von Ameisensäure. Obwohl auch bei dieser Reaktion Wasserstoff der einzige Co-Reaktand ist, wird eine positive Wertschöpfung erreicht. Dies liegt vorallem an dem geringen spezifischen Einsatz von Wasserstoff, da kein Wasser als Nebenprodukt gebildet wird. Die größten relativen Wertschöpfungen von knapp 500 bis 600 % erreicht die Synthese von Dimethylcarbonat, p-Salicylsäure und Oxalsäure.

Unabhängigkeit der Co-Reaktanden von fossilen Rohstoffen

Unter der Voraussetzung, dass der benötigte Wasserstoff über Elektrolyse von Wasser hergestellt wird, ergibt sich für einige Stoffe (Tab. 33) eine komplette Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen, da der gesamte Kohlenstoff des Moleküls aus dem eingesetzten Kohlendioxid stammt. Zu diesen Stoffen gehören Ameisensäure, Formaldehyd, Methanol und Dimethylether. Für einige weitere Stoffe (siehe Tab. 33) könnte indirekt auf fossile Rohstoffe verzichtet werden. Bei der Synthese von Dimethylcarbonat ist dies möglich, wenn zuvor das benötigte Methanol über die CO₂-basierte Synthese hergestellt wird. Ebenso kann bei der Verwendung von Bio-Ethanol bei der Herstellung von Diethylcarbonat auf fossile Kohlenstoffe als Co-Reaktand von CO₂ verzichtet werden. Das Ammoniak, das bei der Synthese von Harnstoff eingesetzt wird, wird konventionell über Stickstoff aus der Luft und Wasserstoff aus der Erdgasreformierung hergestellt. Durch die Erzeugung des benötigten Wasserstoffes mittels Elektrolyse von Wasser kann auch hier eine Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen erreicht werden.

Tab. 33: Bewertung der 23 Bulkchemikalien zur möglichen Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen.

Trivial-Name	fossil-unabhängig	Punkte	Trivial-Name	fossil-unabhängig	Punkte
Ameisensäure	Ja	5	Benzoessäure	Nein	1
Formaldehyd	Ja	5	Propanol	Nein	1
Methanol	Ja	5	Acrylsäure	Nein	1
Styrol	Nein	1	Methylacrylsäure	Nein	1
Oxalsäure	Ja	5	Ethylenoxid	Nein	1
Dimethylether	Ja	5	Propionsäure	Nein	1
Salicylsäure	Nein	1	Dimethylcarbonat	indirekt	2,5
p-Salicylsäure	Nein	1	Diethylcarbonat	indirekt	2,5
Formylameisensäure	Nein	1	Ethylencarbonat	Nein	1
Acetaldehyd	Nein	1	Propylencarbonat	Nein	1
Aceton	Nein	1	Harnstoff	indirekt	2,5
Essigsäure	Nein	1			

6.3.1 Bewertungsergebnis für die Bulkchemikalien

Durch die Addition der Punkte, die jede der Bulkchemikalien für die einzelnen Bewertungskriterien in Kapitel 6.3 erhalten hat, ergibt sich eine Rangordnung, die in Tab. 34 dargestellt ist. Von den maximal 20 aus den vier Bewertungskriterien erreichbaren Punkten erfüllen Ameisensäure, Oxalsäure und Formaldehyd mit je 16 Punkten am ehesten die im Kapitel 6.1.1 eingeführten Bewertungskriterien.

Punkteabzug gibt es vor allem für Formaldehyd durch die negative relative Wertschöpfung sowie für die Oxalsäure und Ameisensäure durch das, im Vergleich zu den übrigen Bulkchemikalien, geringe CO₂-Reduktionspotential. Die Plätze 2 und 4 für Methanol und Dimethylether sind hauptsächlich auf die negative relative Wertschöpfung zurückzuführen, die aus dem hohen Preis des Co-Reaktanden Wasserstoff resultiert (vergleiche Abb. 36).

Tab. 34: Punktzahl der Bulkchemikalien und die daraus resultierende Rangordnung.

Platz	Nr. Anhang	Trivial-Name	Punkte	Platz	Nr. Anhang	Trivial-Name	Punkte
1	1	Ameisensäure	16	9	33	Methylacrylsäure	10
	5	Oxalsäure	16		126	Styrol	10
	2	Formaldehyd	16	10	64	Diethylcarbonat	9,5
2	3	Methanol	15	11	31	Propanol	9
3	81	Harnstoff	14,5	12	69	Ethylencarbonat	8
4	6	Dimethylether	14		7	Salicylsäure	8
5	32	Acrylsäure	13		8	p-Salicylsäure	8
6	63	Dimethylcarbonat	12,5		35	Propionsäure	8
7	28	Aceton	12	13	25	Formylameisensäure	7
	29	Essigsäure	12		30	Benzoessäure	7
	34	Ethylenoxid	12	14	70	Propylencarbonat	5
8	27	Acetaldehyd	11				

6.4 Bewertung der Feinchemikalien

Die Bewertung der Feinchemikalien erfolgt nach den in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Kriterien. Die Bewertung erfolgt analog zu den Bulkchemikalien (siehe Kapitel 6.3) mittels eines Punktesystems. Für bestimmte Bereiche werden Punkte zwischen 1 und 5 vergeben, wobei mit steigender Punktzahl die Attraktivität eines Produktes bezüglich der CO₂-basierten Synthese zunimmt. Die Bereiche für die Punktevergabe werden für alle Kriterien so eingeteilt, dass es zu einer gleichmäßigen Verteilung der Punkte über alle betrachteten Produkte kommt. Aufgrund der Vielzahl an betrachteten Stoffen, die unter die Kategorie Feinchemikalien fallen (siehe Kapitel 6.2) und der daraus resultierenden hohen Datenmenge, erfolgt die grafische Darstellung der ermittelten Werte für den Großteil der Bewertungskriterien im Anhang 12.5. In Tab. 35 sind die für jedes Kriterium die Bereiche für die Punktevergabe dargestellt.

Tab. 35: Bereiche der Punktevergabe für die einzelnen Bewertungskriterien der 100 betrachteten Feinchemikalien.

Bewertungskriterium	Punkte				
	1	2	3	4	5
Spezifisch eingesetzte Masse von CO ₂ als Rohstoff, kg _{CO2} /kg _{Produkt}	≤0,2	>0,2 bis ≤ 0,25	>0,25 bis ≤ 0,3	>0,3 bis ≤ 0,4	>0,4
Produktionsmenge der Stoffgruppen, Mio.t	≤0,005	>0,005 bis ≤ 0,03	>0,03 bis ≤ 0,1	>0,1 bis ≤ 0,4	>0,4
Relative Wertschöpfung, %	≤0,0	>0,0 bis ≤ 50	>50 bis ≤ 100	>100 bis ≤ 500	>500
Wissenschaftliche Relevanz	≤10	>10 bis ≤ 50	>50 bis ≤ 100	>100 bis ≤ 500	>500
Technische Verfügbarkeit	Nein				Ja

Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff

Anhand der Reaktionsgleichungen, die für jede der 100 Feinchemikalien in Anhang 12.4 zu finden sind, kann die spezifische Masse an CO₂, die als Rohstoff zur Herstellung von einem Kilogramm des entsprechenden Produktes benötigt wird, berechnet werden. Die ermittelten spezifischen Massen an CO₂ sind in Abb. 64 in Anhang 12.5 für die einzelnen Feinchemikalien aufgeführt. Die Werte für die spezifisch eingesetzte Masse liegen zwischen 0,11 kg_{CO2}/kg_{Produkt}, entsprechend des Wertes für N,N-Bisphenylmethylurea und 0,77 kg_{CO2}/kg_{Produkt}, entsprechend der spezifisch eingesetzten Masse an CO₂ für die Herstellung von Isocyanomethan. Insgesamt werden nur bei 46 % der Feinchemikalien mehr als 0,3 kg_{CO2} pro Kilogramm Produkt benötigt. Dies ist vor allem darauf zurückzuführen, dass die Co-Reaktanden von CO₂ bereits einen großen Anteil des Zielproduktes ausmachen.

Produktionsmengen der Stoffgruppen

In Tab. 32 des Kapitels 6.2 wurden die betrachteten Feinchemikalien in die entsprechenden Stoffgruppen der ProdCom-Datenbank eingeordnet. Die jährliche Produktionsmenge der einzelnen Stoffgruppen ist in Abb. 37 dargestellt. Wie bereits in Kapitel 6.1.2 beschrieben, beinhalten diese Stoffgruppen nicht nur die in dieser Arbeit betrachteten 100 Feinchemikalien, sondern alle Chemikalien, die in der europäischen Union produziert werden und zu der entsprechenden Gruppe gehören. Dennoch werden diese Produktionsmengen verwendet, um die mengenmäßige Bedeutung der Stoffe relativ zueinander abzuschätzen. Da durch diese Vorgehensweise jedoch keine individuelle Aussage über die Produktionsmenge eines individuellen Stoffes gemacht werden kann, wird dieses Kriterium, bei der späteren Auswertung der Punkte nur zu einem Viertel mit berücksichtigt. Die Produktionsmengen der betrachteten Stoffgruppen liegen zwischen etwa 0,004 und 1,8 Mio. Tonnen pro Jahr (siehe Abb. 37). Die Gruppe der Isocyanate weist, gefolgt von der Gruppe der acyclischen Amide und Carbamate sowie die der mehrbasigen aromatischen Carbonsäuren, die höchste Produktionsmenge auf. Die gesamte Produktionsmenge aller Gruppen beträgt etwa 4,3 Mio. Tonnen pro Jahr. An dieser Stelle sei nochmals darauf hingewiesen, dass die Produktionsmenge von 4,3 Mio. Tonnen der Feinchemikalien alle innerhalb der EU produzierten Feinchemikalien beinhaltet und nicht nur die in dieser Arbeit betrachteten 100 Feinchemikalien betrifft, da die Produktionsmenge dieser im Einzelnen nicht zugeordnet werden kann. Damit fällt die Produktionsmenge der betrachteten 100 Feinchemikalien deutlich unterhalb 4,3 Mio. Tonnen aus. Im Vergleich dazu erreicht alleine die Produktionsmenge einer einzelnen Bulkchemikalie wie beispielsweise Styrol mit 4,2 Mio. Tonnen pro Jahr [97] (siehe Anhang 12.4 Chemikalie Nr. 4) fast die gesamte Produktionsmenge aller produzierten Feinchemikalien innerhalb der EU, die sich aus einer unbekannten hohen Anzahl an Einzelprodukten zusammensetzen.

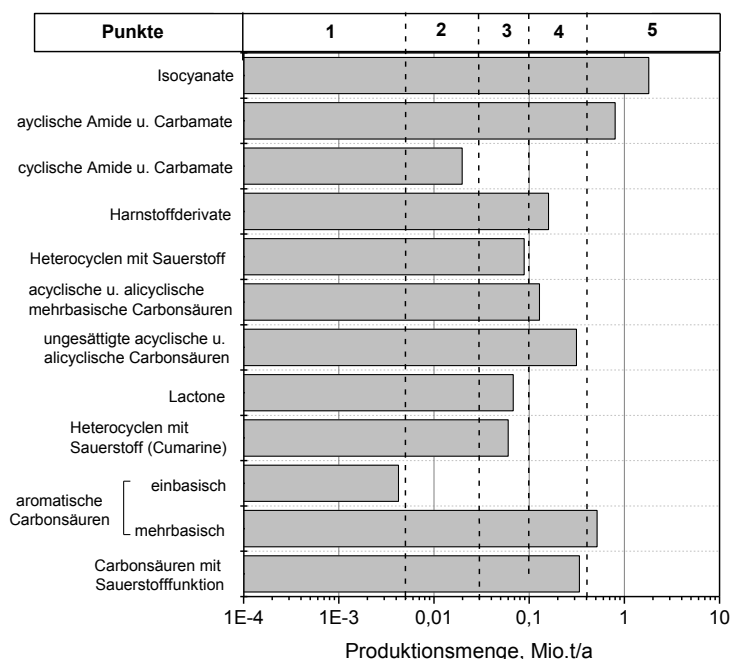


Abb. 37: Produktionsmenge der Stoffgruppen, in die die 100 Feinchemikalien eingeordnet werden können.

Relative Wertschöpfung

Die Berechnung der relativen Wertschöpfung der Feinchemikalien erfolgt unter der Annahme, dass das als Rohstoff eingesetzte Kohlendioxid kostenlos zur Verfügung steht. Dies rechtfertigt sich durch den geringen Einfluss den die Kosten oder eine derzeitige realistische Vergütung für CO₂ (siehe Kapitel 6.3), auf die relative Wertschöpfung der Synthesen haben. In Abb. 65 des Anhangs 12.5 ist die relative Wertschöpfung, die bei jeder der betrachteten 100 Feinchemikalien erreicht werden kann, dargestellt. Wie bereits in Kapitel 6.1.2 erläutert wurde, unterscheidet sich die Datenqualität auf deren Grundlage die relative Wertschöpfung berechnet wurde. Für einige der in Abb. 65 gezeigten Feinchemikalien konnten individuelle Preise für die Rohstoffe und die Produkte ermittelt werden. Beim Großteil sind jedoch entweder die Preise der Edukte, der betrachteten Feinchemikalie selbst oder beide Preise über den durchschnittlichen Wert, der für die zugehörige Stoffgruppe nach der ProdCom-Datenbank gilt, ermittelt worden. Die jeweilige Preisbasis, auf der die relative Wertschöpfung der einzelnen Feinchemikalien berechnet wurde, ist ebenfalls in Abb. 65 gekennzeichnet. Aufgrund der individuell nicht vollständig ermittelbaren Preise aller beteiligten Stoffe gehen die Punkte dieses Bewertungskriteriums, analog zum Kriterium der *Produktionsmengen der Stoffgruppen*, bei der späteren Auswertung nur zu einem Viertel in die Gesamtpunktzahl ein.

Die relative Wertschöpfung von 41 der betrachteten Feinchemikalien erreicht einen Wert von über 500 %. Bei 27 betrachteten Feinchemikalien wird sogar ein Wert von über 1000 % erreicht. Hauptsächlich die Feinchemikalien, die zur Gruppe der *Lactone* (ProdCom Nr. 2110311 in Tab. 32) und zur Gruppe der *Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom* (ProdCom Nr. 2110311 in Tab. 32) gehören, erreichen fast alle eine Wertschöpfung von über 1000 %. Im Vergleich zu den Bulkchemikalien, bei denen nur 3 der 23 Stoffe eine relative Wertschöpfung von über 500 % erreichen, zeichnet sich bei den Feinchemikalien ein hohes Potential der Wertschöpfung ab. Jedoch wird bei 15 der Feinchemikalien auch eine negative Wertschöpfung bis hin zu einem Wert von -90 % erreicht.

Wissenschaftliche Relevanz

Das Auswahlkriterium der wissenschaftlichen Relevanz wird, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben, an der Anzahl von Veröffentlichungen gemessen, in denen die jeweilige Feinchemikalie auftritt. Im Anhang 12.5 in Abb. 66 ist die Anzahl der Referenzen für jede der betrachteten Feinchemikalien aufgeführt. Die Anzahl an Referenzen liegt je nach Stoff zwischen 1, zum Beispiel für die 5-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure und 12.293, wie im Fall von Phenylisocyanat. Generell weisen die 10 Feinchemikalien, die zur Gruppe der Isocyanate gehören, eine hohe Anzahl von mindestens 500 Referenzen auf, die sonst nur von weiteren 16 Feinchemikalien, die aus den unterschiedlichsten Gruppen stammen, erreicht wird (siehe Abb. 66).

Technische Verfügbarkeit

Die Ergebnisse bezüglich der technischen Verfügbarkeit der einzelnen Feinchemikalien sind in Tab. 83 in Anhang 12.5 zusammengefasst. Unter den 100 betrachteten Feinchemikalien sind 75 technisch verfügbar. Von den 25 nicht verfügbaren Feinchemikalien stammen insgesamt 10 aus der Gruppe der Carbonsäuren mit zusätzlichen Sauerstofffunktionen (ProdCom Nr. 20143475 in Tab. 32).

6.4.1 Bewertungsergebnis für die Feinchemikalien

Durch die Addition der Punkte, die jede der Feinchemikalien für die einzelnen Bewertungskriterien in Kapitel 6.4 erhalten hat, ergibt sich die in Tab. 36 dargestellte Rangordnung der Feinchemikalien relativ zueinander. Von den maximal 17,5 erreichbaren Punkten erreicht Methylcarbamat die volle Punktzahl und erfüllt damit vollständig die fünf Bewertungskriterien, die in Kapitel 6.1.2 eingeführt wurden. Die drei Feinchemikalien 3-Oxopentandicarbonsäure, 2-Imidazolidion und Ethylcarbamat erreichen mit 17,25 fast die volle Punktezahl. Die ersten beiden Chemikalien erreichen im Bewertungskriterium Produktionsmenge der Stoffgruppen und Ethylcarbamat im Bewertungskriterium relative Wertschöpfung nicht die volle Punktzahl. Mit nur 5 Punkten belegt Tetrapropyl-2-pyranon (Anhang 12.4 Nr. 38) den letzten Platz der Rangliste. Dennoch erreicht diese Feinchemikalie 1,5 Punkte mehr als die Mindestpunktzahl von 3,5.

Tab. 36: Punktzahl der Feinchemikalien und die daraus resultierende Rangordnung.

Stoffbezeichnung	Nr.	Punkte	Nr.	Punkte	Nr.	Punkte
	Anhang		Anhang		Anhang	
Methylcarbamat	109	17,5	115	14,75	58	11
3-Oxopentandicarbonsäure	20	17,25	65	14,25	59	11
2-Imidazolidion	93	17,25	9	14	51	10
Ethylcarbammat	108	17,25	72	14	36	10
2-Oxazolidion	103/107 ¹	16,75	74	14	105	9,5
n-Isopropylisocyanat	117	16,75	78	14	113	9,5
n-Butylisocyanat	118	16,75	91	14	92	9,25
Isocyanatomethan	122	16,75	104	14	21	9
	77	16,5	111	14	15	9
usw.	119	16,5	100	13,75	82	8,25
	62	16,25	83	13,5	19	8
siehe Tab. 32	40	16	87	13,5	26	8
oder	57	16	41	13	46	8
Anhang 12.4	70	16	53	13	55	8
	73	16	54	13	88	7,5
	75	16	112	13	89	7,5
	95	15,75	50	12,75	18	7,25
	102	15,75	99	12,75	97	7,25
	116	15,75	101	12,75	10	7
	120	15,75	16	12,5	13	7
	23	15,5	96	12,25	14	7
	121	15,5	45	12	48	7
	123	15,5	47	12	56	7
	44	15	49	12	90	6,25
	39	15	42	12	12	6
	52	15	79	12	24	6
	71	15	98	12	43	6
	76	15	84	11,5	60	6
	114	15	66	11,25	61	6
	85	14,75	67	11,25	81	6
	86	14,75	11	11	38	5
	94	14,75	17	11		
	106	14,75	22	11		
	110	14,75	37	11		

¹ Gleiches Produkt über verschiedene Ausgangsstoffe.

6.5 Diskussion der Vorauswahl CO₂-basierter Reaktionen

In Kapitel 6 wurden 123 CO₂-basierte chemische Reaktionen mittels eigens definierter Bewertungskriterien bezüglich ihres CO₂-Reduktionspotentials und dem wirtschaftlichen Interesse, das die Industrie an den Produkten haben könnte, bewertet. Unter den aufgeführten Bulkchemikalien und Feinchemikalien befinden sich jedoch keine Polymere, da eine Beurteilung von Polymeren mit den erstellten Kriterien nicht durchführbar ist.

Unter den betrachteten 23 Bulkchemikalien erfüllten Ameisensäure, Oxalsäure und Formaldehyd am ehesten die eingeführten Bewertungskriterien, direkt gefolgt von Methanol, Harnstoff und Dimethylether. Unter den 100 analysierten Feinchemikalien setzten sich bei der Vorauswahl Methylcarbammat, 3-Oxopentandicarbonsäure, 2-Imidazolidion und Ethylcarbammat gegenüber den restlichen Feinchemikalien durch. Außerdem konnte durch die in Kapitel 6 durchgeführte Vorauswahl ermittelt werden, dass die 23 Bulkchemikalien ein CO₂-Vermeidungspotential von 1,3 % der Treibhausgas(THG)-Emissionen der europäischen Union (EU) des Jahres 2011 aufweisen. Das CO₂-Vermeidungspotential der 100 betrachteten Feinchemikalien liegt mit deutlich weniger als 0,029 % der THG-Emissionen der EU weit unterhalb des Vermeidungspotentials der Bulkchemikalien, welche somit kaum einen Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen leisten können. Die Stärke der Feinchemikalien gegenüber den Bulkchemikalien ist jedoch, dass eine deutlich höhere Wertschöpfung bei den CO₂-basierten Synthesen erreicht werden kann. Dennoch werden aufgrund des deutlich höheren CO₂-Reduktionspotentials im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch die Bulkchemikalien bezüglich ihres CO₂-Reduktionspotentials mit den jeweiligen konventionellen Herstellungsverfahren verglichen. Im Einzelnen stellen sich diese Resultate wie folgt dar:

Vor der Bewertung wurden die 123 chemischen Produkte zuerst in 23 Bulkchemikalien und 100 Feinchemikalien unterteilt. Diese Unterteilung wurde durchgeführt, da einige Auswahlkriterien nur speziell für Bulkchemikalien oder Feinchemikalien aussagekräftige Resultate für deren Bewertung liefern. Außerdem musste bei der Datenbeschaffung für die Feinchemikalien vielmals auf Daten von Stoffgruppen, statt auf individuelle Werte, zurückgegriffen werden, sodass eine gemeinsame Bewertung zu nicht eindeutigen Ergebnissen führt. Folgende Bewertungskriterien wurden für die Bulk- und Feinchemikalien eingeführt:

Bulkchemikalien

- Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff
- CO₂-Reduktionspotential
- Relative Wertschöpfung
- Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen

Feinchemikalien

- Spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff
- Produktionsmengen der Stoffgruppen
- Relative Wertschöpfung
- Wissenschaftliche Relevanz
- Technische Verfügbarkeit

Die Bewertung der einzelnen Kriterien erfolgte über ein Punktesystem, bei dem für bestimmte Bereiche innerhalb eines Bewertungskriteriums Punkte zwischen 1 und 5 vergeben wurden, wobei mit steigender Punktzahl die Attraktivität eines Produktes bezüglich der Synthese über CO₂ zunimmt. Durch Addition der Punkte für alle Bewertungskriterien konnte eine Rangordnung für die Bulkchemikalien und Feinchemikalien (siehe Tab. 37) erstellt werden, die die betrachteten Produkte relativ zueinander einordnet. Bei den Bulkchemikalien wurden für die vier Bewertungskriterien maximal 20 Punkte vergeben und bei den Feinchemikalien konnten durch die fünf Bewertungskriterien maximal 17,5 Punkte erreicht werden. Die geringere erreichbare Punktzahl für die Feinchemikalien ist darauf zurückzuführen, dass die Punkte der zwei Bewertungskriterien Produktionsmengen der Stoffgruppen und relative Wertschöpfung nur jeweils zu einem Viertel in der Gesamtbewertung gewichtet wurden. Der Grund dafür ist, dass sowohl die Produktionsmengen als auch einige der Stoffpreise für Edukte und Produkte nur für deren Stoffgruppen ermittelt werden konnten und somit nur bedingt eine Aussage über den individuellen Stoff getroffen werden konnte. In Tab. 37 sind die Bulk- und Feinchemikalien mit der höchsten Punktzahl aufgeführt. Die komplette Liste der Bulkchemikalien ist in Tab. 34 und die der Feinchemikalien in Tab. 36 zu finden.

Unter den betrachteten 23 Bulkchemikalien erfüllen Ameisensäure, Oxalsäure und Formaldehyd mit je 16 von 20 Punkten am ehesten die eingeführten Bewertungskriterien. Dennoch konnten Formaldehyd aufgrund einer negativen relativen Wertschöpfung sowie Oxalsäure und Ameisensäure aufgrund eines geringeren CO₂-Reduktionspotentials nicht die volle Punktzahl erreichen. Mit je 15, 14,5 und 14 Punkten belegen Methanol, Harnstoff und Dimethylether die Plätze 2 bis 4 in der Rangliste. Punkteeinbuße gibt es für diese Stoffe vor allem durch die negative Wertschöpfung, die ebenso wie bei Formaldehyd auf den hohen Preis des Co-Reaktanden Wasserstoff, für dessen Herstellung der Weg über Elektrolyse von Wasser betrachtet wurde, zurückzuführen ist.

Unter den Feinchemikalien erreicht Methylcarbamat mit 17,5 Punkten (siehe Tab. 37) die volle erreichbare Punktzahl in allen fünf Bewertungskriterien. Platz zwei belegen die drei Feinchemikalien 3-Oxopentandicarbonsäure, 2-Imidazolidion und Ethylcarbamat mit 17,25 Punkten, da die ersten beiden Chemikalien im Bewertungskriterium Produktionsmengen der Stoffgruppen und Ethylcarbamat im Bewertungskriterium relative Wertschöpfung nicht die volle Punktzahl erreicht.

Unter den sechs erstplatzierten Bulkchemikalien befinden sich fünf, die ausschließlich über die Reaktion von CO₂ mit Wasserstoff hergestellt werden. Der Grund dafür ist das geringe Gewicht von Wasserstoff, wodurch eine hohe spezifische Masse an CO₂ im Produkt gebunden werden kann. Außerdem reagiert der Wasserstoff in vielen Fällen noch mit einem Teil der Sauerstoffatome des Kohlendioxids zu Wasser, was zusätzlich zu einem Anstieg der spezifischen eingesetzten Masse an CO₂ zur Herstellung des Produktes führt. Allgemein wird immer dann eine hohe spezifische Masse an CO₂ als

Rohstoff eingesetzt, wenn die Co-Reaktanden eine kleine molare Masse besitzen und die Sauerstoffatome des CO₂-Moleküls in andere Produkte wie beispielsweise Wasser übergehen. Zusätzlich kann bei den Chemikalien, bei denen als einziger Co-Reaktand Wasserstoff aus Wasserelektrolyse eingesetzt wird, komplett auf den Einsatz von fossilen Rohstoffen verzichtet werden. Ein Nachteil der Nutzung von Wasserstoff aus der Wasserelektrolyse sind dessen hohe Gestehungskosten, die im Falle der Methanol-, Dimethylether- und Formaldehyd-Synthese zu einer negativen Wertschöpfung führen. Die negative Wertschöpfung stellt jedoch kein generelles Ausschlusskriterium für diese Stoffe dar, zumal die übrigen Bewertungskriterien ein hohes Potential als CO₂-Reduktionsoption dieser Stoffe belegen. Außerdem kann zukünftig durch die technologische Weiterentwicklung und den Ausbau der Wasserstofferzeugung durch Elektrolyse mit einer Abnahme der Wasserstoffgestehungskosten gerechnet werden. Damit könnte in Zukunft auch die Wertschöpfung für die CO₂-basierte Synthese von Methanol, Dimethylether und Formaldehyd positiv werden. Außerdem sind auch alternative CO₂-Reduktionsoptionen, wie zum Beispiel die Effizienzsteigerung von Kraftwerken oder der Ausbau von erneuerbaren Energien, mit zusätzlichen Kosten (siehe Kapitel 5.3.1 Tab. 30) für die Vermeidung von CO₂ verbunden.

Tab. 37: Bulk- und Feinchemikalien mit der höchsten Punktzahl unter den 123 betrachteten Stoffen. Die komplette Liste für Bulkchemikalien ist in Tab. 34 und für Feinchemikalien in Tab. 36 zu finden.

Bulkchemikalien				Feinchemikalien				
Platz	Nr. Anhang	Trivial-Name	Punkte	Platz	Nr. Anhang	Stoffbezeichnung	Punkte	
1	1	Ameisensäure	16	1	109	Methylcarbamat	17,5	
	5	Oxalsäure	16	2	20	3-Oxopentandicarbonsäure	17,25	
	2	Formaldehyd	16		93	2-Imidazolidion	17,25	
2	3	Methanol	15		108	Ethylcarbamat	17,25	
3	81	Harnstoff	14,5	3	103/107 ¹	2-Oxazolidion	16,75	
4	6	Dimethylether	14			117	n-Isopropylisocyanat	16,75
					118	n-Butylisocyanat	16,75	
					122	Isocyanatomethan	16,75	
		usw.			usw.			

Beim direkten Vergleich der Bulk- und Feinchemikalien stellte sich heraus, dass die Stärke der Feinchemikalien in einer hohen relativen Wertschöpfung liegt. Bei der Betrachtung der CO₂-Nutzung für die Synthese chemischer Stoffe als Reduktionsoption von CO₂-Emissionen können die Feinchemikalien jedoch kaum einen Beitrag im Gegensatz zu den Bulkchemikalien leisten. Die produzierte Menge der 23 betrachteten Bulkchemikalien beträgt in den 27 EU-Staaten im Jahr 2011 etwa 78 Mio. Tonnen pro Jahr. Unter Berücksichtigung der spezifisch eingesetzten Massen an CO₂ als Rohstoff zur Herstellung der Chemikalien und unter Vernachlässigung von CO₂-Emissionen des Prozesses, haben die 23 betrachteten Bulkchemikalien das Potential jährlich etwa 59 Mio.

Tonnen CO₂ zu verbrauchen. Dies entspricht ungefähr 1,3 % der THG-Emissionen der EU, welche im Jahre 2011 eine Höhe von 4.575 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalent [103] betragen haben. Die Produktionsmenge innerhalb der 27 EU-Staaten für die 12 Stoffgruppen, in denen die 100 betrachteten Feinchemikalien eingeordnet werden konnten, beträgt etwa 4,3 Mio. Tonnen pro Jahr. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den produzierten Mengen der Stoffgruppen nicht nur um die 100 betrachteten Feinchemikalien, sondern um alle innerhalb der 27 EU-Staaten produzierten Stoffe handelt, die diesen Stoffgruppen angehören, deren genaue Anzahl nicht zu ermitteln war. Mit einer durchschnittlich eingesetzten spezifischen Masse an CO₂ als Rohstoff zur Herstellung der Feinchemikalien in Höhe von 0,31 kg_{CO₂}/kg_{Produkt} reduziert sich das CO₂-Reduktionspotential der Feinchemikalien weiter nach unten. Damit könnten selbst unter der Annahme, dass die Produktionsmenge der 100 betrachteten Feinchemikalien gleich der 12 Stoffgruppen ist und keine CO₂-Emissionen bei den Herstellungsprozessen entstehen, nur etwa 0,029 % der Treibhausgas-Emissionen der EU im Jahr 2011 als Rohstoff eingesetzt werden.

Um das CO₂-Reduktionspotential der Feinchemikalien komplett auszunutzen, ist ein hoher wirtschaftlicher und energetischer Aufwand nötig, da das beispielsweise im Kraftwerk abgetrennte CO₂ in kleineren Mengen zu einer Vielzahl von einzelnen chemischen Prozessen transportiert werden müsste. Damit stellt die CO₂-basierte Synthese von Feinchemikalien keine sinnvolle CO₂-Reduktionsoption im Vergleich zu Alternativen, wie der geologischen Speicherung, dar. Daher werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit nur noch die Bulkchemikalien bezüglich ihres CO₂-Reduktionspotentials mit den jeweiligen konventionellen Herstellungsverfahren verglichen.

7 Vergleich der konventionellen und CO₂-basierten Prozesse

Bei der Vorauswahl in Kapitel 6 wurden 100 Feinchemikalien und 23 Bulkchemikalien bezüglich des mengenmäßigen Potentials zur Reduktion von CO₂ sowie dem bestehenden wirtschaftlichen Interesse an diesen Stoffen bewertet und über ein Punktesystem kategorisiert. Für die sechs Bulkchemikalien Ameisensäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Methanol, Harnstoff und DME, die bei der Vorbewertung die Auswahlkriterien am ehesten erfüllt haben, erfolgt in diesem Kapitel ein direkter Vergleich des CO₂-basierten mit dem konventionellen Herstellungsverfahren.

Der Vergleich erfolgt auf Basis der energiebezogenen CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung des Produktes sowie der Bereitstellung der Betriebsmittel und Rohstoffe anfallen. Dieser Vergleich ist nötig, da der neue potentielle CO₂-basierte Prozess nur als CO₂-Reduktionsoption eingesetzt werden kann, wenn die Netto-CO₂-Emissionen geringer ausfallen als die CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses. Im Idealfall sollte bei den CO₂-basierten Prozessen mehr Kohlendioxid als Rohstoff eingesetzt werden als durch die Bereitstellung von Betriebsmittel und Co-Reaktanden frei wird.

Zum Vergleich der Herstellungsverfahren wird zuerst abgeschätzt, ob die CO₂-basierten Reaktionen generell das Potential aufweisen, CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Prozess einzusparen. Dazu werden Parameter wie Reaktionsdrücke, Reaktionstemperaturen, erreichbare Umsätze und Selektivitäten der CO₂-basierten Reaktionen den konventionellen Prozessen gegenübergestellt. Für die CO₂-basierten Reaktionen, die das Potential aufweisen CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Prozessen einzusparen, erfolgt daraufhin eine detaillierte Analyse der CO₂-basierten und konventionellen Herstellungsverfahren bezüglich des Energie- und Rohstoffbedarfs und der damit verbundenen CO₂-Emissionen. Da für die meisten CO₂-basierten Reaktionen noch kein großtechnisches Verfahren existiert, werden auf Basis der in der Literatur beschriebenen Laborversuche mögliche Verfahren entwickelt und mittels Prozesssimulation bewertet.

7.1 Berechnungsgrundlagen und Simulationswerkzeug

Die erste Abschätzung des Potentials der CO₂-basierten Reaktionen gegenüber dem konventionellen Prozessen CO₂-Emissionen einzusparen, erfolgt primär anhand der Auswertung von Daten, die in der Literatur zur Verfügung stehen. Auch die Ermittlung des spezifischen Energie- und Rohstoffbedarfs der konventionellen Prozesse, die als Basis zur Berechnung der CO₂-Emissionen benötigt werden, erfolgt sofern vorhanden, anhand von Literaturdaten. Für Prozesse, bei denen keine Literaturdaten zur Verfügung stehen, wird der spezifische Energie- und Rohstoffbedarf durch Simulation des Verfahrens im thermodynamischen Simulationsprogramm Aspen Plus V7.2 berechnet. Ebenso bildet Aspen Plus die Grundlage zur Berechnung des spezifischen Energie- und Rohstoffbedarfs der eigens entwickelten Verfahren zur großtechnischen Umsetzung der CO₂-basierten Synthesen.

Auf Grundlage der ermittelten spezifischen Energie- und Rohstoffbedarfe der Prozesse erfolgt unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen für die Bereitstellung von Betriebsmitteln und Rohstoffen die Berechnung der spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung des jeweiligen Produktes beim konventionellen und CO₂-basierten Prozess anfallen. Dabei wird auf die in Kapitel 4 abgeleiteten spezifischen CO₂-Emissionen der Strom- und Wärmebereitstellung sowie für die CO₂-basierten Prozesse wichtigsten Rohstoffe CO₂ und Wasserstoff zurückgegriffen. Für die spezifischen CO₂-Emissionen der Kohlendioxid-Bereitstellung wird ausschließlich davon ausgegangen, dass das Kohlendioxid aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerken über die chemische Wäsche mit Monoethanolamin abgetrennt wird. CO₂-Emissionen, die durch den Transport der Rohstoffe zum Prozess anfallen, werden nicht in den CO₂-Bilanzen mit berücksichtigt.

7.1.1 Aspen Plus

Das in dieser Arbeit verwendete Simulationsprogramm Aspen Plus ist eine kommerziell erwerbliche Software der Firma Aspen Technology Inc. Das Programm eignet sich zur Simulation von stationären verfahrenstechnischen Prozessen, welche zuvor als Fließschemata aufgebaut werden müssen. Für den Aufbau der Fließschemata steht in Aspen Plus eine Bibliothek von einfachen Grundoperationen wie Wärmetauscher, Rektifikationskolonnen und Gas-Flüssigkeits-Abtrenner zur Verfügung. Durch Kombination der einzelnen Komponenten der Grundoperationen können komplexe Verfahren abgebildet werden. Als Input für die einzelnen Module müssen Betriebsparameter wie Druck, Temperatur und zugeführte oder abgeführte Wärmemengen festgelegt werden, damit für diese die Stoff- und Energiebilanz gelöst werden kann. Bei der Berechnung von Stoffumwandlungs- und Trennprozessen sowie den physikalischen Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen, greift Aspen Plus auf eine Auswahl von thermodynamischen Modellen mit unterschiedlichen Zustandsgleichungen zurück. Die Wahl des zu verwendenden thermodynamischen Modells hängt dabei hauptsächlich von der Natur der verwendeten Stoffe und Stoffgemische sowie vom Druck, bei dem der Prozess simuliert wird, ab. Informationen zu den in dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Modellen sowie die Kriterien für deren Auswahl sind in Anhang 12.7 aufgeführt.

7.1.2 Entwicklung der Verfahrensführung der CO₂-basierten Prozesse

Die Entwicklung der großtechnischen Umsetzung der CO₂-basierten Reaktionen erfolgt in dieser Arbeit ausgehend von den Reaktionsbedingungen, die in der Literatur beschrieben werden. Durch die Simulation des Reaktors in Aspen Plus ergibt sich am Reaktorausgang ein Rohprodukt, das üblicherweise neben dem Zielprodukt Nebenprodukte und nicht umgesetzte Edukte enthält. Die weiteren benötigten verfahrenstechnischen Grundoperationen wie Rektifikation und Gas-Flüssigkeitsabtrennungen ergeben sich dabei aus der genauen Zusammensetzung des Rohproduktes. Ziel der entwickelten Verfahrensführungen ist das gewünschte Produkt in reiner Form zu erhalten und die nicht

umgesetzten Edukte sowie die Nebenprodukte in den Reaktor zu rezyklieren. Die Rückführung der nicht umgesetzten Edukte ist dabei essentiell, um die Menge an eingesetzten Rohstoffen möglichst an den theoretischen Wert gemäß den Reaktionsgleichungen zu bringen und somit einen nahezu hundertprozentigen Umsatz der eingesetzten Rohstoffe zu erreichen. Auch die Rückführung der Nebenprodukte führt dazu, dass im Reaktor ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Reaktion zum Nebenprodukt erreicht wird und somit im stationären Betrieb kein weiterer Netto-Umsatz der Rohstoffe zu Nebenprodukten stattfindet. Die genaue Auslegung der einzelnen Grundoperationen, wie beispielsweise der Rektifikationskolonnen erfolgt jeweils mit dem Ziel, den Energiebedarf der Komponenten möglichst gering zu halten. Ebenso ergeben sich der Einsatz von Wärmetauschern und deren genaue Position aus der Absicht, den Energiebedarf des Prozesses möglichst gering zu halten. Damit zeigen die in diesem Kapitel vorgeschlagenen Verfahrensführungen für die großtechnische Umsetzung der CO₂-basierten Reaktionen das Resultat eines intensiven Entwicklungsprozesses, der sich aus den gegebenen Bedingungen der Reaktion ergibt.

7.1.3 Randbedingungen für die Prozesssimulationen

Den in Aspen Plus durchgeführten Prozesssimulationen der konventionellen sowie der CO₂-basierten Prozesse liegen, falls nicht explizit anders beschrieben, folgende Randbedingungen zugrunde:

Wirkungsgrad von Pumpen und Kompressoren

Für die Simulation von Kompressoren und Pumpen werden in Aspen Plus als Inputgrößen neben der gewünschten Druckerhöhung auch die Wirkungsgrade der Komponenten benötigt. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kompressoren wird von mehrstufigen Radialverdichtern ausgegangen. Die Anzahl der Stufen der Verdichter wird so gewählt, dass ein Kompressionsverhältnis von maximal drei pro Verdichterstufe nicht überschritten wird. Als Wirkungsgrad wird der von Hirschberg in [59, S. 741] angegebene Richtwert von 76 % verwendet.

Für die Flüssigkeitspumpen wird von rotierenden Verdrängerpumpen wie beispielsweise Kreiselpumpen ausgegangen, für deren Wirkungsgrad nach Hirschberg [59, S. 762] ein üblicher Wert in Höhe von 60 % verwendet wird. Da der Wirkungsgrad von Flüssigkeitspumpen mit steigendem Fördervolumenstrom zunimmt (vergleiche Gl. 14), wird bei der Simulation der Kühlwasserpumpen, die in der Regel einen höheren Durchsatz als die restlichen Pumpen im Prozess aufweisen, ein Wirkungsgrad in Höhe von 83 % angesetzt. Dieser Wirkungsgrad entspricht üblichen Werten für Pumpen mit einem Fördervolumenstrom von über 500 m³/h [59, S. 756].

Wärmetauscher

Für die Simulation der Wärmetauscher kann in Aspen Plus als Inputgröße die geringste auftretende Temperaturdifferenz zwischen den Medien auf beiden Seiten des Wärmetauschers definiert werden. Diese minimale Temperaturdifferenz wird auch als Grädigkeit (englisch *Pinch Point*) der Wärmetauscher bezeichnet. Die Grädigkeit und somit die minimale Temperatur, die zwischen den Medien auf beiden Seiten erreicht werden kann, sinkt proportional mit steigender Wärmeaustauschfläche und Wärmeübergangskoeffizienten. Aufgrund des niedrigeren Wärmeübergangskoeffizienten zwischen beispielsweise zwei gasförmigen Phasen im Vergleich zu zwei flüssigen Phasen (vergleiche Tab. 25) muss die Wärmeaustauschfläche im ersten Fall viel größer ausfallen, um die gleiche Grädigkeit wie im zweiten Fall zu erreichen. Da der Anstieg der Wärmeaustauschfläche direkt zu höheren Investitionssummen führt, werden in der Praxis die Wärmetauscher so ausgelegt, dass die erreichte Grädigkeit, je nach Aggregatzustand der Wärmeaustauschmedien, unterschiedlich hohe Werte erreicht. Für die in dieser Arbeit simulierten Wärmetauscher in Aspen Plus wurde in Abhängigkeit des Aggregatzustandes der Wärmeaustauschmedien von unterschiedlich erreichbaren Grädigkeiten ausgegangen, die in Tab. 38 zusammengefasst sind.

Tab. 38: Festgelegte Grädigkeiten des Wärmetauschers für verschiedene Aggregatzustände der Wärmeaustauschmedien bei der Prozesssimulation in Aspen Plus.

Aggregatzustand, Medium 1 / Medium 2	Grädigkeit des Wärmetauschers
flüssig / flüssig	5 °C
gasförmig / flüssig	15 °C
gasförmig / gasförmig	30 °C

Kühlwasserbereitstellung

Zur Simulation der benötigten Kühlwassermenge wird davon ausgegangen, dass das Kühlwasser mit 18 °C aus einem Fluss entnommen wird und den Prozess nach Aufnahme der Wärme mit 28 °C verlässt. Zur Berechnung des Energiebedarfs der Kühlwasserbereitstellung wird angenommen, dass die Kühlwasserpumpe durchschnittlich einen Druck von 10 bar überwinden muss, der zum Teil Höhenunterschieden sowie längeren Transportwegen innerhalb des Prozesses als Reibungsverlust geschuldet ist.

Druckverlust

Bei der Simulation in Aspen Plus werden keine Druckverluste mit berücksichtigt die bei der Durchströmung der einzelnen Komponenten, aus denen der Prozess aufgebaut ist, anfallen. Der Grund dafür ist, dass eine detaillierte Auslegung der einzelnen Komponenten zur Berechnung der Druckverluste den Rahmen dieser Arbeit überschreitet. Außerdem werden alle betrachteten Prozesse bei einem erhöhten Druck betrieben, sodass die zusätzliche Leistungsaufnahme der Verdichter und Pumpen zur Überwindung von Druckverlusten vergleichsweise klein gegenüber der Leistungsaufnahme zum

Erreichen des Betriebsdruckes ausfällt. Eine Ausnahme bilden jedoch Stoffströme, die nach dem Durchlauf durch den Prozess in den Reaktor rezykliert werden. Für diese Ströme wird angenommen, dass deren Druck zur Überwindung der Druckverluste um einige Bar angehoben werden muss.

Simulation der Reaktionen

Die Simulation der Reaktoren erfolgt nach dem Prinzip des thermodynamischen Gleichgewichtes. Dies ist abhängig von den gegebenen Randbedingungen, wie Drücken, Temperaturen und der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches. Die explizite Simulation von Katalysatoren ist dabei kein Bestandteil der Reaktorsimulation in Aspen Plus.

7.2 Ameisensäure

Der konventionelle Herstellungsprozess der Ameisensäure erfolgte bis Mitte der 80er Jahre über vier verschiedene Verfahren [104, S. 17-24].

- 1.) Als Nebenprodukt der Essigsäure-Synthese
- 2.) Hydrolyse von Formamid
- 3.) Saure Aufbereitung von Ameisensäuresalzen
- 4.) Hydrolyse von Methylformat

Mit einem Marktanteil von über 50% im Jahr 2003 [105] hat sich das Verfahren der Hydrolyse von Methylformat durchgesetzt. Die Gründe, weshalb die übrigen drei Verfahren nur noch eine untergeordnete Rolle auf dem Weltmarkt haben, sind in Tab. 39 aufgeführt [104, S. 17-24].

Tab. 39: Gründe für die untergeordnete Rolle der Prozesse auf dem Weltmarkt.

Verfahren	Grund für den untergeordneten Marktanteil
Als Nebenprodukt der Essigsäure-Synthese	Umstellung der Essigsäuresynthese von Kohlenwasserstoffoxidation auf die Carbonylierung von Methanol mit Kohlenmonoxid ohne Ameisensäure als Nebenprodukt.
Hydrolyse von Formamid	Verbrauch von großen Mengen an Ammoniak und Schwefelsäure sowie die unerwünschte Bildung von Ammoniumsulfat machen den Prozess heutzutage unwirtschaftlich.
Saure Aufbereitung von Ameisensäuresalzen	Verbrauch von stöchiometrischen Mengen an starken Mineralsäuren (z.B. H ₂ SO ₄ oder HNO ₃) sowie Basen (z.B. NaOH, Ca(OH) ₂) machen den Prozess heutzutage unwirtschaftlich.

Der weltweit größte Produzent von Ameisensäure ist BASF mit einer jährlichen Kapazität von 255.000 Tonnen [106]. Im BASF-Prozess erfolgt die Synthese von Ameisensäure in zwei Stufen. In der ersten Stufe reagiert Methanol mit Kohlenmonoxid bei 80 °C und 45 bar in der flüssigen Phase an einem Natrium- oder Kaliummethoxid-Katalysator zu Methylformat (Gl. 79). In einem zweiten Reaktionsschritt wird das Methylformat mit Wasser zu Ameisensäure und Methanol umgesetzt (Gl. 80). Das Methanol wird recycelt und erneut in der ersten Synthesestufe eingesetzt [104].

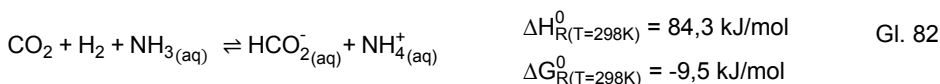


Ameisensäure und Wasser bilden ein Azeotrop, sodass die Aufbereitung der Hydrolyse-Mixtur durch extractive Destillation oder flüssig-flüssig Extraktion erfolgt. Standardmäßig wird Ameisensäure industriell mit einer Reinheit von 85 Gew.-% hergestellt. Höhere Reinheiten mit bis zu 98 Gew.-% Ameisensäure haben nur einen Marktanteil von ca. 30% [105]. Neben dem BASF-Prozess existieren noch weitere

Verfahren, die unter ähnlichen Reaktionsbedingungen über die Hydrolyse von Methylformat Ameisensäure herstellen. Nähere Informationen zu den alternativen Prozessen sind in [104, S. 18-23] zu finden.

7.2.1 CO₂-basierte Synthese

Die CO₂-basierte Synthese von Ameisensäure über die direkte Hydrierung von Kohlendioxid mit Wasserstoff ist zwar eine exotherme Reaktion, jedoch stark endergonisch (Gl. 81), wodurch das thermodynamische Gleichgewicht der Reaktion weit auf der Seite der Edukte liegt. Damit höhere Ausbeuten an Ameisensäure erzielt werden, müssen die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, dass die Entropiedifferenz zwischen den Reaktanden und den Produkten reduziert wird. Für die hier betrachtete exotherme Reaktion zwischen zwei Gasen verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung Produkte bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen. Das Lösungsmittel, in dem die Reaktion stattfindet, beeinflusst stark die Entropiedifferenz durch Solvatisierung der Reaktanden und des Produktes. Polare aprotische Lösungsmittel eignen sich besonders gut, da diese das Produkt unter Spaltung der Wasserstoffbindungen solvatisieren. Außerdem stabilisiert diese Art an Lösungsmittel Übergangszustände des Katalysator-Zyklus und erhöht dessen Aktivität. Ein drastischer Anstieg des Umsatzes der Reaktion wird bei der Anwesenheit von Basen, wie beispielsweise Aminen, erzielt. Die exotherme Protonierung der Base durch die Ameisensäure (Gl. 82) liefert genug Energie, um die Reaktion exergonisch zu machen [107, 108, 109].



Unter der Anwesenheit von Trialkylaminen als Base reagiert die Ameisensäure nicht zu richtigen 1:1 Ameisensäuresalzen, sondern bildet flüssige Azeotrope mit der Zusammensetzung HCO₂H/NR₃ von 1,5 bis 2, sodass die Konzentration an Ameisensäure die des Amines übersteigt. Mit sekundären Aminen entstehen vorwiegend Salze in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1:1 [109].

Über die mögliche katalytische Synthese von Ameisensäure mittels CO₂ und H₂ über Ameisensäuresalze wurde erstmals 1935 von Farlow et. al berichtet [110]. Unter der Anwesenheit von Aminen konnten bei Drücken zwischen 200 und 400 atm und Temperaturen zwischen 100 und 150 °C an einem Raney-Nickel³ Katalysator die entsprechenden Ameisensäuresalze in flüssiger Phase synthetisiert werden. Seitdem

³ Katalysator aus feinkörniger Nickel-Aluminium-Legierung

wurden zahlreiche effektive homogene Katalysatorsysteme hergestellt, die in organischen, wässrigen und überkritischen Phasen die Reaktion ermöglichen. Unabhängig von den Reaktionsbedingungen werden nach wie vor hauptsächlich Amine der Reaktion zugesetzt, um über Amoniumformiate zur Ameisensäure zu gelangen. Eine Übersicht von Katalysatoren und Additiven für die Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure ist in Leitner et al. 1996 [109] und Behr et al. [111] zu finden. Abhängig vom Katalysator, Lösungsmittel und Additiv wurden die Reaktionen bei Temperaturen zwischen 25 bis 240°C und Drücken von 2 bis 205 bar realisiert. Obwohl zahlreiche Katalysatorsysteme existieren, hat die CO₂-basierte Synthese von Ameisensäure bisher keine industrielle Anwendung erreicht. Der Grund liegt in der Schwierigkeit, die freie Ameisensäure aus den Salzen oder Azeotropen zu gewinnen und gleichzeitig die Base und den Katalysator zu recyceln. Außerdem neigen die Salze oder Azeotrope bei thermischer Behandlung unter Anwesenheit des Katalysators zur Zersetzung in die Ausgangsmaterialien Wasserstoff und Kohlendioxid [112].

In einem Patent der British Petroleum (BP) [113] aus den 80er Jahren wird ein Verfahren beschrieben, um die Ameisensäure aus den Reaktionsgemischen in reiner Form zu erhalten. Das Prinzip des Verfahrens, dargestellt in Abb. 38, basiert auf dem Basenaustausch der Formiate oder Azeotropen mit hochsiedenden Aminen. Dabei wird ein thermisch spaltbares Salz erzeugt, dass anschließend durch Destillation die reine Ameisensäure freigibt. Für die Hydrierungsreaktion selbst wird eine Temperaturspanne zwischen 60 und 130°C und eine Druckspanne zwischen 10 und 50 bar angegeben. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass der Katalysator zuvor aufwendig durch Verdampfung der übrigen Komponenten entfernt werden muss, um eine Rückreaktion der Produkte zu vermeiden. Außerdem wird bei dem Prozess eine zusätzliche Base und ein zusätzlicher Trennungsschritt benötigt [111].

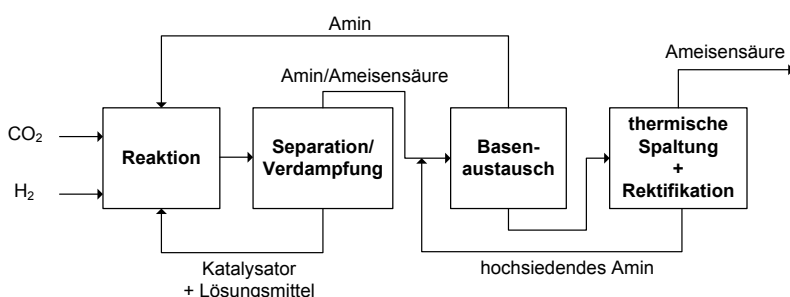


Abb. 38: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO₂ nach British Petroleum (BP) [113].

Eine alternative Methode zur Gewinnung der reinen Ameisensäure nutzen Mehrphasen-Reaktionssysteme aus. Dabei befinden sich der Katalysator und die Reaktionsprodukte in unterschiedlichen Phasen, die leicht voneinander getrennt werden

können. Ein entsprechendes Verfahrenskonzept wurde von Behr et al. [114], das in Abb. 39 dargestellt ist, aufgestellt. Die Autoren konnten in Vorversuchen zeigen, dass aus einer wässrigen Katalysator-Lösung die Extraktion von Ameisensäure durch N,N-Dibutylformamid technisch möglich ist. Die Trennung der organischen und wässrigen Phase erfolgt durch einfache gravimetrische Phasentrennung. Während die wässrige Phase, die den Großteil des Katalysators beinhaltet, der Reaktion zurückgeführt wird, erfolgt die Freisetzung der Ameisensäure aus der organischen Phase mittels Destillation. Die eigentliche Hydrierung von CO₂ wurde bei Temperaturen zwischen 30 und 120°C sowie Drücken zwischen 30 und 50 bar durchgeführt. Der Nachteil dieses Konzeptes besteht darin, dass nach der Phasentrennung, abhängig von der Art der Liganden des Katalysators, zwischen 7,2 und 36,5 Gew.-% des Katalysators mit in die organische Phase übergehen. Die Autoren schlagen zur Reduzierung des Katalysators in der organischen Phase eine Nachextraktion mit Wasser vor. Dies führt jedoch zu einer Verdünnung des Katalysators in der wässrigen Phase, die durch Verdampfen eines Teils des Wassers wieder aufkonzentriert werden muss und somit zu einem zusätzlichen Energiebedarf führt.

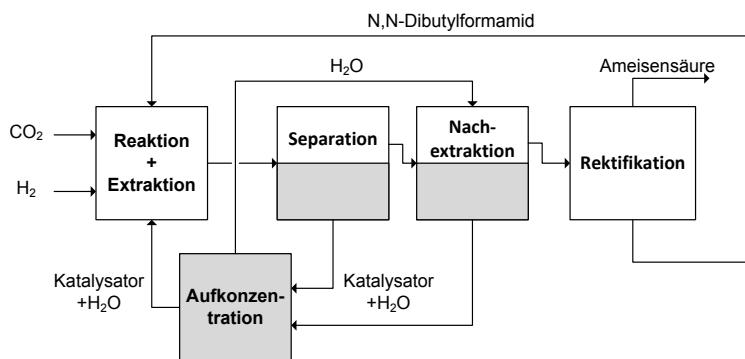


Abb. 39: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO₂ nach Behr et al. 2003 [114].

Nach einem ähnlichen Prinzip, wie der zuvor beschriebene Prozess von Behr et al., funktioniert ein entwickeltes Verfahren der BASF SE [107] [115], das in Abb. 40 dargestellt ist. Die Reaktion von CO₂ und H₂ mit der Base Trihexylamin (NH_{Hex}₃) zum Amin-Ameisensäure-Addukt findet bei 100 bar und 50 °C an einem Ru(H)₂(PnBu₃)₄-Katalysator in einem polaren Lösungsmittel, wie dem Diol 2-Methyl-1,3-popandiol, statt. Das Trihexylamin-Ameisensäure-Addukt ist nicht mit dem freien Amin löslich sondern im Diol. Der Katalysator verbleibt währenddessen im freien Amin. Durch gravimetrische Phasentrennung kann somit der Katalysator von dem Reaktionsprodukt getrennt und der Reaktion wieder zugesetzt werden. Um die Menge an verbleibendem Katalysator im Trihexylamin-Ameisensäure-Addukt vor dessen thermischer Spaltung zu reduzieren, erfolgt eine Extraktion der polaren Produktphase mit dem freien Amin. Nach einer weiteren gravimetrischen Phasentrennung wird die freie Ameisensäure durch thermische Spaltung und Destillation bei 150°C und 150 mbar von

Diol und Trihexylamin getrennt. Das Diol wird der Reaktion wieder zugeführt, während das Amin für die Extraktion eingesetzt wird.

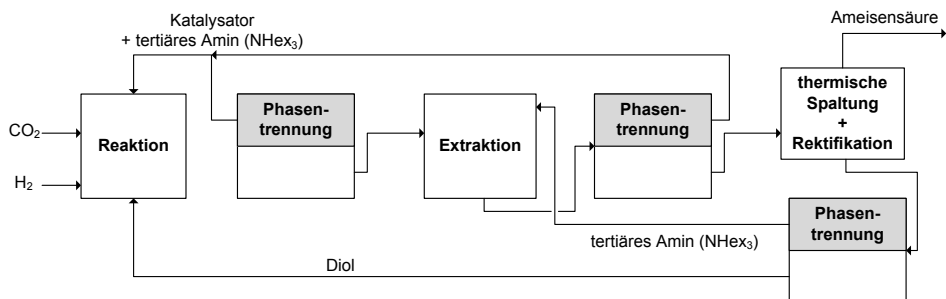


Abb. 40: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO₂ nach der BASF SE [107] [115].

Zhang et al. [112, 116] zeigen ein Prozesskonzept, in dem CO₂ und Wasserstoff unter Anwesenheit von Wasser bei 180 bar und 60°C an einem festen Ruthenium-Katalysator umgesetzt werden. Die Anwesenheit von Wasser bei der Reaktion ist nötig, um die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich zu erhöhen. Als Base dient eine nicht flüchtige ionische Flüssigkeit mit tertiären Aminogruppen (-N(CH₃)₂). Nach der Reaktion (siehe Abb. 41) wird der feste Katalysator abfiltriert und der Reaktion wieder zugeführt. Das Wasser und die Ameisensäure werden anschließend in zwei aufeinanderfolgenden Stufen durch Verdampfen von der ionischen Flüssigkeit getrennt. Die ionische Flüssigkeit und das Wasser werden der Reaktion wieder zugeführt.

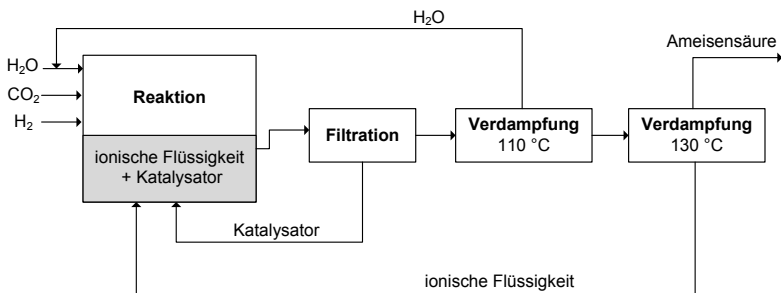


Abb. 41: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO₂ nach Zhang et al. 2008 [112, 116].

Den Autoren zufolge soll der Einsatz einer nicht flüchtigen Base den Energiebedarf bei der Freisetzung der Ameisensäure gegenüber den vorherigen beschriebenen Prozessen reduzieren, da die Base nicht mit in die Dampfphase übergeht. Jedoch wird die Reaktion bei deutlich höheren Drücken als bei den bisher beschriebenen Verfahren durchgeführt, was zu einem zusätzlichen Energieaufwand für die Kompression der Reaktanden führt.

In einem Patent und einer Veröffentlichung der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH-Aachen) [108, 117] wird ein Konzept vorgestellt, in dem die Hydrierung von CO₂ und die Separation der Ameisensäure in einem Prozessschritt stattfindet. Der Prozess soll die Nachteile der energieintensiven Trennung der Ameisensäure aus den Ameisensäuresalzen beziehungsweise Basen-Ameisensäure-Addukten umgehen. Dies soll, wie in Abb. 42 dargestellt, durch ein zweiphasiges System mit überkritischem CO₂ als mobile Phase und einer ionischen Flüssigkeit als stationäre Phase, die einen Ruthenium-Katalysator und eine nichtflüchtige Base enthält, möglich sein. Das überkritische CO₂ dient als Reaktand und als Extraktionsmittel, um die gebildete Ameisensäure in reiner Form kontinuierlich aus der stationären Phase zu entfernen. Die Reaktion und Extraktion wird bei einem absoluten Druck von 200 bar und einer Temperatur von 60 °C durchgeführt. Zur anschließenden Trennung der Ameisensäure vom Kohlendioxid kann entweder die Temperatur oder der Druck reduziert werden, wobei das überschüssige Kohlendioxid der Reaktion erneut zugeführt wird.

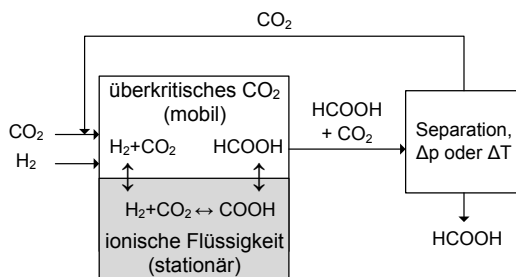


Abb. 42: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO₂ nach RWTH-Aachen [108, 117].

Aus den dargestellten experimentellen Ergebnissen lässt sich ableiten, dass für die Extraktion von 153,51 mg Ameisensäure aus der stationären Phase mindestens ein Kilogramm an überkritischem Kohlendioxid bei einem Partialdruck von 180 bar benötigt wird. Unter Berücksichtigung, dass die Gewinnung der reinen Ameisensäure aus dem überkritischen Kohlendioxid durch Druckreduktion oder Temperaturniedrigung stattfindet, ist ein hoher Energieaufwand für die Rezyklierung des Kohlendioxids zu erwarten. Auch die Autoren weisen darauf hin, dass derzeit die Extraktion der Ameisensäure noch der limitierende Faktor des Verfahrens ist.

7.2.2 Bewertung des Potentials der CO₂-basierten Synthese

Für die konventionelle Synthese hat sich im Verlauf der letzten Jahrzehnte die Synthese über Kohlenmonoxid und Methanol gegenüber alternativen Verfahren durchgesetzt. Bei der CO₂-basierten Synthese existiert eine Vielzahl an möglichen Prozessführungen (siehe Kapitel 7.2.1), die sich hauptsächlich mit der problematischen Aufbereitung der entstehenden Basen-Ameisensäure-Addukte und der effektiven Abtrennung und Rezyklierbarkeit des Katalysators beschäftigen. Alle beschriebenen Prozesse haben gewisse Vor- und Nachteile. Die Konzepte von BP, Behr et al. sowie BASF verlaufen zwar

bei relativ niedrigen Drücken von maximal 50 bar, beinhalten aber eine aufwändige Aufbereitung des Zwischenprodukts, um den homogenen Katalysator abzutrennen. Die Verfahren von Zhang et. al sowie der RWTH-Aachen lösen geschickt das Problem der Isolierung der reinen Ameisensäure. Der Nachteil dieser Prozesse ist jedoch der relativ hohe Druck von 180 bis 200 bar, bei dem die Hydrierung von CO₂ durchgeführt wird. Hinzu kommt, dass bei dem Prozess der RWTH-Aachen recht hohe Mengen an CO₂ rezykliert und dabei entweder erwärmt oder komprimiert werden müssen.

In Tab. 40 sind die Reaktionsparameter der konventionellen Synthese und die Bereiche der Reaktionsparameter der vorgestellten CO₂-basierten Synthese gegenübergestellt. Anhand der reinen Reaktionsparameter besteht das Potential, dass einer oder sogar mehrere der vorgestellten CO₂-basierten Prozesse CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen können. Eine genaue Aussage über die möglichen Einsparungen an CO₂-Emissionen kann nur durch eine detaillierte Prozesssimulation der verschiedenen Prozessvarianten getroffen werden.

Tab. 40: Reaktionsparameter der konventionellen Synthese und Bereiche der Reaktionsparameter für die vorgestellten CO₂-basierten Ameisensäure-Synthesen.

	Konventionelle Synthese	CO ₂ -basierte Synthese
Synthesemethode	BASF-Prozess	Hydrierung von CO ₂ über Basen
Netto-Reaktionsgleichung	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCOOH}$	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HCOOH}$
$\Delta H^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-28,36 kJ/mol	-31,21 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	12,97 kJ/mol	33,03 kJ/mol
Temperatur	80 °C	30 bis 130 °C
Druck	45 bar	50 bis 200 bar
Umsatz	90% CO; 30 %MeOH Hydrolyse: 60 %	-

Eine realistische Darstellung der Prozesse mittels Simulation erfordert die explizite Kenntnis der Wechselwirkungen aller am Verfahren beteiligten Stoffe über einen weiten Temperatur, Druck- und Konzentrationsbereich. Bei den beschriebenen Verfahren handelt es sich um spezielle Kombinationen von Stoffen, deren physikalische und thermodynamische Eigenschaften untereinander in der Literatur nicht aufgeführt sind. Eine Simulation der Verfahren müsste an dieser Stelle von experimentellen Versuchen begleitet werden, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten. Die weitere Behandlung der Hydrierung von CO₂ zu Ameisensäure durch Prozesssimulation in Aspen Plus kann im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt werden. Daher kann auch kein Vergleich der energiebezogenen CO₂-Emissionen des konventionellen und CO₂-basierten Prozesses erfolgen.

7.3 Oxalsäure

Die konventionelle Synthese der Oxalsäure wurde lange Zeit über eine Vielzahl von Verfahren durchgeführt. Dabei wurden veraltete Syntheserouten, wie die Natriumformat-Methode, die Alkalischmelze von Cellulose oder die Gewinnung der Oxalsäure als Nebenprodukt der Kohlenhydrat-Fermentierung aus wirtschaftlichen Gründen nicht mehr durchgeführt [118, S. 531-532]. Heutzutage wird Oxalsäure hauptsächlich über die Oxidation von Erdölzerzeugnissen wie Propen oder Ethylenglykol gewonnen [119]. Die Beschreibung des Prozesses erfolgt an dieser Stelle beispielhaft über Ethylenglykol als Ausgangsstoff. Die Oxidation von Ethylenglykol (C₂H₆O₂) erfolgt in einem Oxidationsgemisch aus 60 % Salpetersäure und gegebenenfalls Schwefelsäure in der Anwesenheit von Sauerstoff bei 3 bis 10 bar. Als Katalysator der Reaktion dient Vanadiumpentoxid und ein Eisen(III)-Salz. Die exotherme Reaktion zur Oxalsäure wird durch Kühlung auf einer Temperatur von 50 bis 70 °C gehalten. Der Umsatz von Ethylenglykol zur Oxalsäure beträgt 90 bis 94 % des thermodynamisch möglichen Wertes. Als einziges Nebenprodukt der Reaktion entstehen kleine Mengen an Kohlendioxid. Die Salpeter- und gegebenenfalls eingesetzte Schwefelsäure kann fast vollständig zurückgewonnen und erneut der Reaktion zugeführt werden. Dies zeigt, dass die Oxidation von Ethylenglykol durch den Sauerstoff, wie in Gl. 83 dargestellt ist, stattfindet.

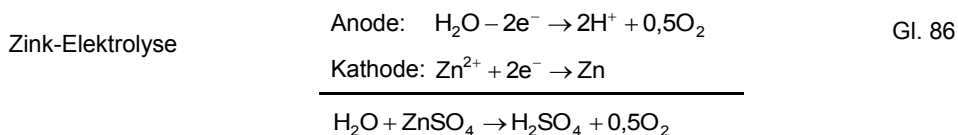
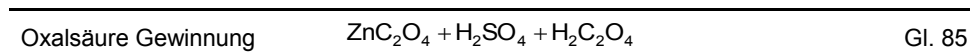
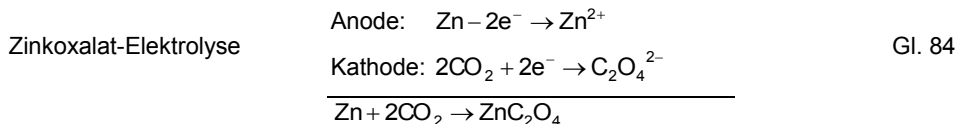


Wie die meisten konventionellen Verfahren stellt auch dieses Verfahren Oxalsäure als kristallines Dihydrat (C₂O₄H₂·2H₂O) mit einem Wasseranteil von 28,58 Gew.-% her. Dies entspricht dem gewöhnlichen industriellen Standard mit dem Oxalsäure auf dem Markt angeboten wird. Wasserfreie Oxalsäure kann aus dem Dihydrat durch Sublimation in einem trockenen Luftstrom bei 125 bis 157 °C gewonnen werden [118, S. 530].

7.3.1 CO₂-basierte Synthese

Die Möglichkeit aus Wasserstoff und Kohlendioxid Oxalsäure zu gewinnen, wird in einer Vielzahl von Veröffentlichungen prinzipiell dargestellt [29, S. 80-81, 31, S. 310-311]. Jedoch existieren in der Literatur keine expliziten Berichte über die katalytische Umsetzung von H₂ und CO₂ zu Oxalsäure, was unter anderem auch von Jessop in [120, S. 499-500] bestätigt wird. Das, nach bestem Wissen, einzige in der Literatur bekannte Prozesskonzept für die CO₂-basierte Synthese von Oxalsäure ist die Umsetzung von Kohlendioxid in einer elektrochemischen Zelle, veröffentlicht von Fischer et al. im Jahr 1981 [121]. Das Prinzip des Prozesses ist in Abb. 43 dargestellt. Die verwendete Elektrolysezelle ist eine ungeteilte Zelle mit einem aprotischen Elektrolyt aus 0,2 molarer Lösung von Tetrabutylammoniumperchlorat (Bu₄CINO₄) in Acetonitril (C₂H₃N). Die eingesetzte Kathode besteht aus Edelstahl und die Anode aus Zink. Beim Betrieb der Elektrolysezelle werden Kohlendioxid-Moleküle an der Kathode zu Oxalat-Anionen reduziert und das Zink der Anode oxidiert, wobei die Zink-Ionen in die Lösung übergehen (Gl. 84). Das Zinkoxalat wird anschließend von Elektrolyten abgefiltert und gemäß Gl. 85 mit Schwefelsäure zu Oxalsäure und Zinksulfat umgesetzt. Mittels

Extraktion wird die Oxalsäure über ein organisches Lösungsmittel wie Ethanol von Zinksulfat getrennt.



Durch Verdampfung des Lösungsmittels kann die reine Oxalsäure dargestellt werden. Zur Rückgewinnung des Anodenmaterials und der Schwefelsäure wird unter Anwesenheit von Wasser eine Zinkelektrolyse durchgeführt (Gl. 86).

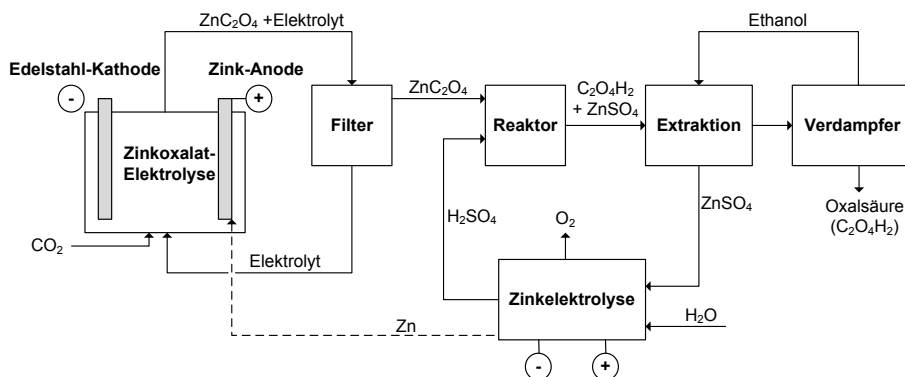


Abb. 43: Verfahrenskonzept der CO₂-basierten Oxalsäure-Synthese nach Fischer et al. 1981 [121].

Nach Fischer et al. beträgt der spezifische Energiebedarf für die Herstellung von einem Kilogramm Zinkoxalat 2,9 kWh_{el}. Nach Gl. 84 und Gl. 85 werden unter Annahme eines 100 %-igen Umsatzes zur Herstellung von einem Kilogramm Oxalsäure 1,7035 kg Zinkoxalat benötigt, woraus ein spezifischer Energiebedarf von 4,94 kWh_{el} pro Kilogramm Oxalsäure abgeleitet werden kann. Der Energiebedarf für die Rückgewinnung von Zink und Schwefelsäure über die Elektrolyse einer wässrigen Zinksulfat-Lösung (Gl. 86), beträgt nach Angaben von Schlumberger in [122] zwischen 3,5 und 4,8 kWh_{el} pro Kilogramm Zink. Die Abscheidung des reinen Zinks erfolgt an einer Aluminiumkathode,

während Sauerstoff an einer edelmetallbeschichteten Anode freigesetzt wird. Die Kathode rotiert waagrecht und teilweise eingetaucht im Elektrolyt, sodass mittels eines Abstreifers kontinuierlich ein dünnes Zinkblech abgetrennt werden kann. Die Masse an Zink, die bei der Synthese von einem Kilogramm Oxalsäure durch Elektrolyse zurückgewonnen werden muss, beträgt 0,725 kg. Daraus ergibt sich für die Zinkelektrolyse ein elektrischer Energiebedarf von 2,54 bis 3,48 kWh_{el} pro Kilogramm Oxalsäure. Für beide Elektrolyseschritte der Oxalsäure-Synthese nach Fischer et al. (siehe Abb. 43) beträgt der Energiebedarf zwischen 7,48 und 8,42 kWh_{el} pro kg Oxalsäure. Hinzu kommt noch der Energiebedarf für Pumpen und die Verdampfung des Ethanols nach der Extraktion der Oxalsäure.

7.3.2 Bewertung des Potentials der CO₂-basierten Synthese

Da der CO₂-basierte Prozess einen hohen elektrischen Energiebedarf für die zwei Elektrolyseschritte aufweist, erfolgt vorab eine Bestimmung der CO₂-Emissionen beider Prozesse anhand der bisher vorliegenden Informationen. In Tab. 41 ist eine überschlägige CO₂-Bilanz der CO₂-basierten Oxalsäure-Synthese aufgeführt. Hierbei wird angenommen, dass die Schwefelsäure und das Zink vollständig recycelt werden und der Umsatz von CO₂ zu Oxalsäure 100 % beträgt. Außerdem werden bei der Bestimmung des Energiebedarfs nur die beiden Elektrolyse-Schritte einbezogen. Unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen für die Strom- und CO₂-Bereitstellung sowie des Verbrauchs von 977 g Kohlendioxid als Rohstoff werden bei dem Prozess 3,7 bis 4,3 kg Kohlendioxid pro Kilogramm hergestellter Oxalsäure frei.

Tab. 41: Überschlägige CO₂-Bilanz der CO₂-basierten Oxalsäure-Synthese.

Energiebedarf	pro kg _{Oxalsäure}	spezifische CO ₂ -Emissionen	Emissionen, g _{CO2} /kg _{Oxalsäure}
Strom	7,48 bis 8,42 kWh _{el}	606 g _{CO2} /kWh _{el} (deutscher-Strommix, Kapitel 4.1.1)	4532,88 bis 5102,52
Rohstoff			
CO ₂ -Verbrauch	0,977 kg _{CO2}	179,5 kg _{CO2e} /kg _{CO2a} (Post-Combustion Route, chemische Wäsche, Kapitel 4.2.3.1)	-801,62 ¹
¹ CO ₂ -Verbrauch abzüglich der Emissionen für die Bereitstellung			Netto: 3731 bis 4301

Für den konventionellen Prozess werden die CO₂-Emissionen für die Bereitstellung der Reaktanden Sauerstoff und Ethylenglykol betrachtet, um abzuschätzen, wie hoch die CO₂-Emissionen des Prozesses sein müssen, damit der CO₂-basierte Prozess Emissionen einspart. Entsprechend Gl. 83 werden bei einem mittleren Umsatz von 92 % 748,9 g Ethylenglykol pro Kilogramm Oxalsäure benötigt. Bei vollständiger Umsetzung des Sauerstoffs werden von diesem 710,7 g pro Kilogramm Oxalsäure benötigt. Für die Berechnung der CO₂-Emissionen für die Sauerstoffbereitstellung wird als Herstellungsverfahren eine kryogene Luftzerlegungsanlage, die mit Strom aus dem deutschen

Strommix betrieben wird, angenommen. In Tab. 42 sind die benötigten Mengen und daraus resultierenden Emissionen für die Bereitstellung der Rohstoffe für die konventionelle Oxalsäure-Herstellung zusammengefasst und ergeben in Summe 0,789 kg Kohlendioxid pro Kilogramm Oxalsäure.

Tab. 42: Überschlägige CO₂-Bilanz der Vorkette des konventionellen Oxalsäure-Prozesses.

Rohstoff	pro kg _{Oxalsäure}	spezifische CO ₂ -Emissionen	Emissionen, g _{CO2} /kg _{Oxalsäure}
Ethylenglykol	0,7489 kg (Umsatz 92 %)	1,024 g _{CO2} /kg _{Ethylenglykol} [14, S. 14]	766,87
Sauerstoff	0,7107 kg (Umsatz 100 %)	0,245 kWh _{el} /kg _{O2} (Luftzerlegung) [123] mit: 606 g _{CO2} /kWh _{el} (deutscher-Strommix, Kapitel 4.1.1)	148,47
			Summe: 915

Als Resultat aus Tab. 41 und Tab. 42 ergibt sich, dass der konventionelle Prozess mindestens 2,82 bis 3,39 kg Kohlendioxid durch den Verbrauch an Wärme oder elektrischer Energie erzeugen muss, damit der CO₂-basierte Prozess geringere Emissionen an Kohlendioxid aufweist. Wie in Tab. 43 dargestellt ist, handelt es sich beim konventionellen Prozess um eine stark exotherme und exergonische Reaktion, die bei relativ niedrigen Drücken und milden Temperaturen durchgeführt wird. Dementsprechend kann mit einem geringen Energiebedarf für den Prozess gerechnet werden, sodass die CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses deutlich unterhalb des CO₂-basierten Prozesses bleiben. Hinzu kommt, dass bei der Berechnung der CO₂-Emissionen des CO₂-basierten Prozesses der Energiebedarf für die Pumpen und die Produktaufreinigung sowie Verluste an Schwefelsäure und Zink nicht mit berücksichtigt wurden.

Tab. 43: Reaktionsparameter der konventionellen und CO₂-basierten Oxalsäure-Synthese.

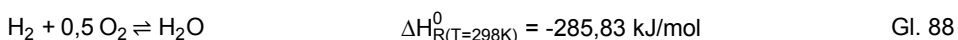
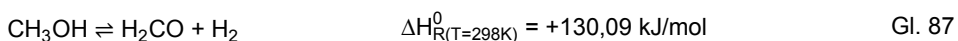
Parameter	Konventionelle Synthese	CO ₂ -basierte Synthese
Synthesemethode	Oxidation von Ethylenglykol	Elektrochemische Reduktion
Netto-Reaktionsgleichung	$C_2H_6O_2 + 2O_2 \rightarrow C_2O_4H_2 + 2H_2O$	$2CO_2 + +H_2O \rightarrow C_2O_4H_2 + 0,5O_2$
$\Delta H^\circ_{R(T=298K)}$	-938,86 kJ/mol	245,65 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{R(T=298K)}$	- 834,99 kJ/mol	336,77 kJ/mol
Temperatur	50 bis 70 °C	25°C
Druck	3 bis 10 bar	atmosphärisch
Umsatz	Ethylenglykol: 90 bis 94 %	Faradayscher Wirkungsgrad: 81 %

Die Resultate zeigen, dass der CO₂-basierte Prozess zur Herstellung von Oxalsäure über Elektrolyse kein Potential hat, um CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Daher wird auf eine weitere Betrachtung der beiden Prozesse mittels Prozesssimulation in Aspen Plus verzichtet.

7.4 Formaldehyd

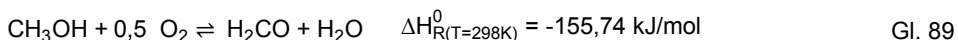
Die konventionelle Formaldehyd-Synthese erfolgt in über 90 % der Verfahren durch oxidative Dehydrierung oder Oxidation von Methanol. Der Unterschied zwischen den beiden Verfahrensvarianten liegt in der Konzentration an Luftsauerstoff, die der Reaktion beigegeben wird sowie im verwendeten Katalysator. Die oxidative Dehydrierung wird mit einer niedrigen Menge an Luft vorwiegend an kupfer- oder silberhaltigen Katalysatoren durchgeführt. Während der Reaktion wird Methanol in einer endothermen Reaktion dehydriert (Gl. 87), wobei der entstehende Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff zu Wasser (Gl. 88) umgesetzt wird. Die Verbrennungsreaktion des Wasserstoffes liefert genügend Energie, um die Gesamtreaktion exotherm zu machen. Über die Zugabe an Luft kann das Ausmaß der Wasserstoffverbrennung beeinflusst und somit die Reaktionstemperatur gesteuert werden.

Oxidative Dehydrierung von Methanol:



Bei der Verfahrensvariante der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd (Gl. 89) wird der Luftsauerstoff im Überschuss zugegeben. Die Reaktion erfolgt dabei vorzugsweise an Metalloxiden auf Basis von Eisen und Molybdän. Die ablaufende Reaktion entspricht der Netto-Reaktion der oxidativen Dehydrierung von Methanol, wobei jedoch kein freier Wasserstoff bei der Reaktion vorliegt [124, S. 116-121].

Oxidation von Methanol:



Auf Basis der oxidativen Dehydrierung von Methanol zu Formaldehyd existieren zwei Prozesse. Diese unterscheiden sich hauptsächlich durch die Reaktortemperatur und den damit verbundenen Umsatz an Methanol, der mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. In einem Verfahren der BASF wird die Reaktion atmosphärisch bei 680 bis 720 °C durchgeführt, wobei ein hoher Umsatz an Methanol von 97 bis 98 % erreicht wird. Jedoch treten bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen wie Oxidation von Methanol oder Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser unter Bildung von Ameisensäure auf. Je nach gewünschtem Reinheitsgrads des Produktes wird die Ameisensäure mittels eines Ionenauschers entfernt. Ein alternativer Prozess, der zum Beispiel von Monsanto oder Degussa betrieben wird, umgeht die Nebenreaktionen durch niedrigere Reaktions-temperaturen von 515 bis 650 °C. Jedoch wird bei den niedrigeren Temperaturen nur ein Umsatz an Methanol von 77 bis 87 % erreicht und das nicht umgesetzte Methanol muss destillativ aus dem Produktstrom zurückgewonnen werden.

Das Formox-Verfahren, betrieben von Perstorp und Reichhold Chemicals, erzeugt Formaldehyd durch die Oxidation von Methanol bei 220 bis 320 °C an einem Eisen-Molybdänoxid-Katalysator. Der Umsatz an Methanol ist nahezu vollständig und erreicht eine Selektivität von 91 % zu Formaldehyd. Als einzige Nebenreaktion tritt die Oxidation von Formaldehyd zu Kohlendioxid und Wasser auf. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber den Verfahren mittels oxidativer Dehydrierung sind die relativ niedrigen Reaktionstemperaturen und die hohe Reinheit des Produktes. Nachteilig sind jedoch die großen Gasströme aufgrund des Luftüberschusses, mit dem das Verfahren betrieben wird. Dies beschränkt die Anlagengröße auf Kapazitäten von maximal 20.000 Tonnen pro Jahr [124, S. 116-121, 125, S. 740-747]. Bei allen Verfahren wird kein reines Formaldehyd produziert, sondern wässrige Lösungen, in denen Formaldehyd als Hydrat in der Form von Methylenglykol (HO-CH₂-OH) und dessen Oligomeren (HO-[CH₂-O]_n-H, n<8) vorliegt. Die übliche Konzentration, mit der Formaldehyd gehandelt wird, liegt zwischen 37 und 50 %, wobei die 37 %-ige Lösung die weitverbreitetste ist [126]. Außerdem können die Lösungen je nach Herstellungsprozess noch bis zu 16 % Methanol enthalten, die aus der nicht vollständigen Umsetzung des Methanols resultieren. Oftmals ist jedoch ein gewisser Anteil an Methanol im Produkt nötig, da damit die Polymerisation von Formaldehyd unterdrückt wird [125, S. 737-738]. In Tab. 44 sind die wichtigsten Reaktionsparameter der drei Verfahren zur konventionellen Formaldehyd-Synthese nochmals zusammengefasst.

Tab. 44: Parameter der drei Prozessvarianten zur konventionellen Formaldehyd-Synthese [124, S. 116-121, 125, S. 740-747].

Prozessparameter	Prozessvariante nach Betreibern		
	BASF	Monsanto, Degussa	Perstorp und Reichhold (Formox-Verfahren)
Synthesemethode	Oxidative Dehydrierung von MeOH	Oxidative Dehydrierung von MeOH	Oxidation von MeOH
Katalysator	Silber	Silber	Eisen-Molybdänoxid
Temperatur	680 bis 720 °C	515 bis 650 °C	220 bis 320 °C
Druck	atmosphärisch	atmosphärisch	atmosphärisch
MeOH-Umsatz	97 bis 98 %	77 bis 87 %	98 bis 99%
Formaldehyd-Anteil in Lösung	37 bis 55 %	40 bis 55 %	37 bis 60 %

7.4.1 CO₂-basierte Synthese

Während einige Veröffentlichungen über die photokatalytische (z.B. [127, 128]) oder elektrochemische (z.B. [129, 130]) Reduktion von Kohlendioxid zu Formaldehyd existieren, sind Berichte über die direkte chemische Umsetzung nur vereinzelt vorhanden. Einer der wenigen experimentellen Berichte stammt von Lee et al. [131]. Die Autoren berichten von der direkten Hydrierung von Kohlendioxid zu Formaldehyd entsprechend Gl. 90, bei 6 bar und 150 °C an einem PtCu/SiO₂ Katalysator bei unterschiedlichen molaren H₂:CO₂-Verhältnissen.



Als Nebenprodukt der Reaktion entsteht Methanol durch die Hydrierung von CO₂ unter Bildung von Wasser. Lee et al. zeigen, dass das Ausmaß der Methanol-Bildung stark vom Verhältnis der eingesetzten Reaktanden abhängig ist. Bei einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 3 beträgt die Selektivität der Reaktion bezüglich der Bildung von Formaldehyd lediglich 20,79 % und steigt mit einem Verhältnis von 20 auf 81,3 %. Über den Umsatz von CO₂ beziehungsweise H₂ werden jedoch keine Aussagen getroffen.

Zur Bestimmung des thermodynamisch möglichen Umsatzes der Hydrierung von CO₂ zu Formaldehyd erfolgte eine Simulation der Reaktion in Aspen Plus unter den Randbedingungen von Lee et al. In Abb. 44 ist der CO₂-Umsatz bei 150 °C und 6 bar in Abhängigkeit des molaren H₂:CO₂-Verhältnisses dargestellt. Der Umsatz des CO₂ steigt erwartungsgemäß mit steigendem Überschuss an Wasserstoff, erreicht jedoch nur einen maximalen Wert von 0,04 %.

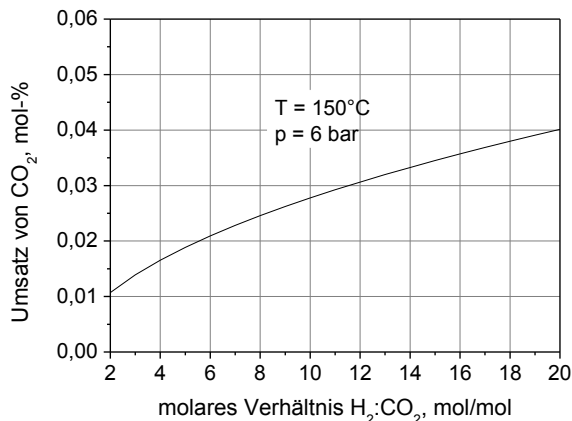


Abb. 44: Simulation des thermodynamischen CO₂-Umsatzes zu Formaldehyd in Abhängigkeit des molaren H₂:CO₂-Verhältnisses bei 150 °C und 6 bar.

7.4.2 Bewertung des Potentials der CO₂-basierten Synthese

Beim Vergleich der Parameter der konventionellen und CO₂-basierten Formaldehyd-Synthese, aufgestellt in Tab. 45, wird deutlich, dass der CO₂-basierte Prozess, zumindest über die direkte Hydrierung von CO₂, kein Potential hat Energie oder CO₂-Emissionen einzusparen. Hauptursache dafür ist die stark endergonische Reaktion, die zu kaum nennenswerten Umsätzen von CO₂ zu Formaldehyd führt. Hinzu kommt noch die geringe Selektivität der Reaktion zum gewünschten Produkt.

Tab. 45: Parameter der konventionellen und CO₂-basierten Formaldehyd-Synthese [124, S. 116-121, 125, S. 740-747, 131].

Parameter	Konventionelle Synthese	CO ₂ -basierte Synthese
Synthesemethode	Beispiel: Formox-Verfahren	Hydrierung von CO ₂
Reaktionsgleichung	$\text{MeOH} + 0,5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
$\Delta H^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-155,74 kJ/mol	-0,92 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-173,03 kJ/mol	54,73 kJ/mol
Temperatur	220 bis 230 °C	150°C
Druck	atmosphärisch	6 bar
Umsatz	Methanol: 98 bis 99 %	CO ₂ : ≤ 0,04 %
Selektivität	91 %	20,8 bis 81,3 %

Für eine potentielle industrielle Anwendung der CO₂-Hydrierung zu Formaldehyd müssten aufgrund des niedrigen Umsatzes enorme Mengen an nicht umgesetzten Edukten recycelt werden, was mit einem hohen Energieaufwand verbunden ist. Entsprechend Gl. 90 müssen bei einem CO₂-Umsatz von 0,04 % und einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 20 zur Produktion von einem Kilogramm Formaldehyd 3,6 Tonnen Kohlendioxid und 3,3 Tonnen Wasserstoff pro Umlauf durch den Reaktor geleitet werden. Hinzu kommt, dass die Abtrennung von Formaldehyd aus dem Produktstrom aufgrund des geringen Partialdruckes kaum durch konventionelle Operationen wie Kondensation wirtschaftlich möglich ist. Daher wird auf eine weitere Betrachtung des Prozesses mittels Prozesssimulation in Aspen Plus verzichtet.

7.5 Methanol

Konventionell wird Methanol seit 1960 exklusiv über die katalytische Reaktion von Synthesegas bei 50 bis 100 bar und 200 bis 300 °C hergestellt. Am weitesten verbreitet ist dabei die Synthesegasherstellung aus Erdgas. Die konventionelle Methanol-Synthese hat je nach Druck und Temperatur einen Kohlenstoff-Umsatz von 50 bis 80 % pro Reaktorurnlauf bei einer Selektivität der Reaktion zu Methanol von 99,59 %. Die geringen Mengen an Nebenprodukten bestehen aus höheren Alkoholen, Dimethylether (DME), Estern, Kohlenwasserstoffen und Ketonen [132, 133].

7.5.1 CO₂-basierte Synthese

Die CO₂-basierte Synthese von Methanol erfolgt gemäß Gl. 91 durch die Hydrierung von CO₂ durch Wasserstoff. Außerdem findet gleichzeitig die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 92) sowie die Hydrierung des gebildeten Kohlenmonoxid zu Methanol (Gl. 93) statt.



In Tab. 46 sind Daten aus der Literatur für die CO₂-Hydrierung verschiedener Katalysatoren aufgeführt. Neben der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren wurde die Synthese bei unterschiedlichen Drücken sowie molaren H₂:CO₂-Verhältnissen am Reaktoreintritt durchgeführt. Die Selektivität der Reaktion zu Methanol ist etwas höher als bei der konventionellen Synthese und erreicht bis zu 99,96 %.

Tab. 46: Reaktionsparameter für die CO₂-Hydrierung zu Methanol für verschiedene Katalysatoren.

H ₂ :CO ₂ -Verhältnis, mol/mol	T, °C	p, bar	MeOH-Selektivität, %	Nebenprodukte außer H ₂ O und CO	Katalysator-System	Literatur
3,1	250	80	99,96	Ester, Ethanol, höhere Alkohole: 390 ppm	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Pontzen et al. 2011 [17]
3,4	250	50	>99,8	Methylformat: 330 ppm höhere Alkohole: 30 ppm	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /Ga ₂ O ₃	Saito et al. 1997 [133]
3	250	70	99,7	Methylformat: 460 ppm höhere Alkohole: 70 ppm	Cu/ZnO/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃ /SiO ₂	Toyir et al. 2009 [134]
4	240	69	-	höhere Alkohole: 50 ppm	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Doss et al. 2009 [135]
1;3;6	250	10 bis 40	-	DME und CH ₄ : Spuren	Ga ₂ O ₃ -Pd/SiO ₂	Chiavassa et al. 2008 [136]
3	250	50	-	-	Cu/Zn/Al/Zr	Xin et al. 2009
4	250	45	-	-	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Sahibzada 2000 [137]

In Abb. 45 ist der thermodynamisch erreichbare CO₂-Umsatz sowie die MeOH-Ausbeute der Hydrierung von CO₂ zu Methanol bei 250°C in Abhängigkeit des Druckes dargestellt. Die in Aspen Plus durchgeführte Simulation wurde bei einem molares H₂:CO₂-Verhältnis

von 3 und 4 am Reaktoreintritt durchgeführt. Durch Druckerhöhung von 10 auf 80 bar steigt der CO₂-Umsatz je nach H₂:CO₂-Verhältnis um 106 bis 115 % und die MeOH-Ausbeute um 1756 bis 1634 % an

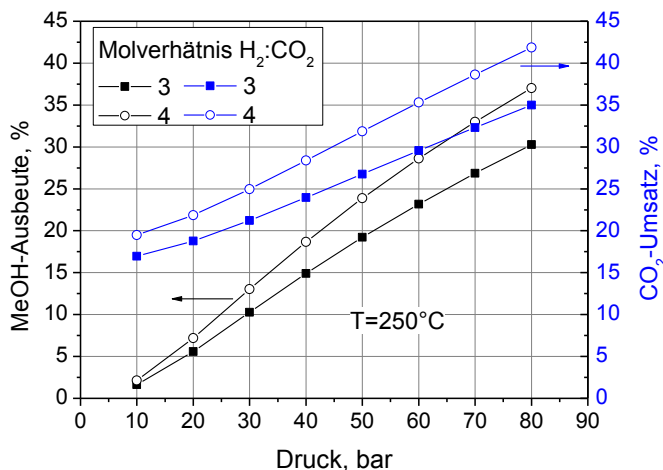


Abb. 45: In Aspen Plus simulierte thermodynamische Ausbeute von Methanol sowie CO₂-Umsatz bei der Hydrierung von CO₂ bei 250°C und einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 3 und 4 in Abhängigkeit des Reaktionsdruckes.

7.5.2 Bewertung des Potentials der CO₂-basierten Synthese

In Tab. 47 sind die Reaktionsparameter der konventionellen und CO₂-basierten Methanol-Synthese zusammengefasst. Beide Synthese-Varianten werden bei ähnlichen Druck- und Temperaturbereichen durchgeführt und weisen während der Reaktion nur einen sehr geringen Anteil an Nebenprodukten auf.

Tab. 47: Parameter der konventionellen und CO₂-basierten Methanol-Synthese.

	Konventionelle Synthese	CO ₂ -basierte Synthese
Synthesemethode	über Synthesegas	Hydrierung von CO ₂
Netto-Reaktionsgleichung	$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{COH}$	$\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{COH} + \text{H}_2\text{O}$
$\Delta H^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-128,13 kJ/mol	-130,98 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-29,10 kJ/mol	-9,04 kJ/mol
Temperatur	200-300°C	250°C
Druck	50-100 bar	10-80 bar
Selektivität ¹	99,8 %	99,96 %
CO-/CO ₂ -Umsatz	50-80 %	41,8 % (bei 80 bar und 250°C)

¹ Für Katalysator auf Basis von Cu/ZnO/Al₂O₃

Der Umsatz der konventionellen Reaktion mittels Kohlenmonoxid liegt mit 50 bis 80 % höher als der des CO₂-basierten Prozesses mit maximal ≈ 42 %. Dennoch sind nicht allzu hohe energetische Nachteile zu erwarten, da aufgrund der stark unterschiedlichen

Siedepunkte von Edukten und Produkten eine leichte Rezyklierbarkeit der Edukte gegeben ist. Aufgrund geringfügig abweichender Reaktionsparameter hat der CO₂-basierte Prozess das Potential, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Daher werden im Folgenden beide Prozesse genauer betrachtet und bezüglich des Energiebedarfs und der energiebezogenen CO₂-Emissionen untersucht.

7.5.3 Analyse des konventionellen Prozesses

Als Referenzprozess für die konventionelle Methanol-Synthese wird an dieser Stelle die Lurgi-MegaMethanol Technologie⁴ des gleichnamigen Marktführers herangezogen, die mit einer möglichen Anlagenkapazität von bis zu 10.000 Tonnen Methanol pro Tag die weltweit größten Anlagen darstellten [132]. Im Wesentlichen erfolgt der Prozess in drei Stufen: Der Synthesegasherstellung, der Methanol-Synthese und der Aufbereitung des Roh-Methanols. Der genaue Prozess der Synthesegasherstellung hängt von der Zusammensetzung des verwendeten Erdgases ab. Ziel der Synthesegasherstellung ist ein Gasgemisch mit der stöchiometrischen Zusammensetzung von $S_R = 2,0$ bis 2,1 nach Gl. 94.

$$S_R = \frac{H_2 + CO_2}{CO + CO_2} = 2,0 \text{ bis } 2,1 \quad \text{Gl. 94}$$

Synthesegasherstellung

Für den Betrieb des Prozesses mit leichtem Erdgas, das zum Großteil aus Methan besteht, erfolgt die Synthesegas-Herstellung durch Autotherme-Reformierung (siehe Abb. 46, links). Nach der Entschwefelung und Vorreformierung wird das Erdgas im Autothermen-Reformer mit Wasserdampf und reinem Sauerstoff bei Drücken über 40 bar umgesetzt. Das Synthesegas verlässt den Reformer bei Temperaturen zwischen 950 und 1050°C. Da die stöchiometrische Zusammensetzung S_R des Synthesegases nach der Reformierung kleiner als 2,0 ist, wird der Wasserstoff aus dem Purgegas der Methanol-Synthese durch Druckwechseladsorption oder Membranverfahren von den übrigen Komponenten abgetrennt und dem Synthesegas wieder zugegeben [138]. Der Autotherme-Reformer besteht aus einem feuerfesten Druckbehälter mit einem Brenner im oberen Teil für eine schnelle und gleichmäßige Vermischung des Gas-/Dampfgemisches mit Sauerstoff. Die Verbrennungs- und Reaktionszone befindet sich dabei oberhalb des Katalysatorbettes, das aus NiAl₂O₃ besteht [139]. Beim Einsatz von schwerem Erdgas und Erdölbegleitgasen kann die erforderliche stöchiometrische Zusammensetzung S_R , auch bei Rückführung des gesamten Wasserstoffes aus dem Purgegas, durch autotherme Reformierung nicht erreicht werden.

⁴ Seit 2007 Teil der Air Liquide Group.

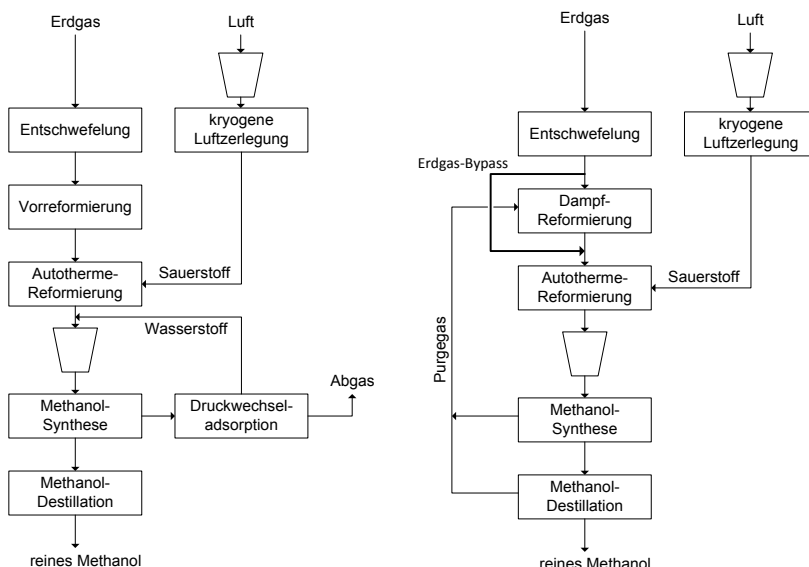


Abb. 46: Lurgi-MegaMethanol Prozess mit Synthesegasherstellung mittels autothermer Reformierung (links) und kombinierter Reformierung (rechts).

In diesem Fall sieht das MegaMethanol-Konzept die Kombination aus Dampfpreformierung und Autotherme-Reformierung vor (siehe Abb. 46, rechts). Nach der Entschwefelung wird ein Teil des Erdgases im Dampfpreformer unter hohem Druck von 35 bis 40 bar und vergleichsweise niedrigen Temperaturen von 700 bis 800°C umgesetzt. Das reformierte Gas wird darauf hin mit dem restlichen entschwefelten Erdgas vereinigt und in den autothermen Reformer eingeleitet. Für die meisten Erdgase wird weniger als die Hälfte des Brennstoffes durch den Dampfpreformer geleitet. Durch die Verwendung des Erdgas-Bypasses reduziert sich der Dampfbedarf der Reformierung um die Hälfte im Vergleich zu Anlagen ohne Bypass [138].

Methanol-Reaktor

Der Methanol-Reaktor besteht im MegaMethanol-Konzept aus einem zwei Reaktoren-System, das in Reihe geschaltet ist. Der erste Reaktor besteht im Wesentlichen aus einem vertikalen Rohrbündelwärmetauscher mit fester Rohrplatte und wird isotherm betrieben. Der Katalysator, klassisch basierend auf $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$, befindet sich innerhalb der Röhren. Die Reaktionswärme wird durch die Verdampfung von Wasser abgeführt. Durch den Druck des Wasserdampfes kann die Temperatur geregelt werden. Der zweite Reaktor besteht ebenfalls aus einem vertikalen Röhrenwärmetauscher, der mittels Durchleitung des Synthesegases im Gegenstrom gekühlt wird. Dadurch wird die Reaktionstemperatur im zweiten Reaktor entlang des Reaktionsweges kontinuierlich gekühlt und die Triebkraft der Reaktion aufrechterhalten. Gleichzeitig wird das Synthesegas für den ersten Reaktor vorgewärmt. Diese Kombination aus zwei Reaktoren ermöglicht eine höhere Raumgeschwindigkeit durch höhere Temperatur im ersten

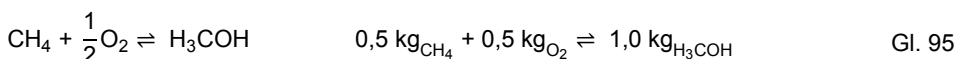
wassergekühlten Reaktor bei gleichzeitiger Dampferzeugung. Insgesamt werden 0,8 kg Dampf pro kg hergestellten Methanol bei einem Druck von 50 bis 60 bar erzeugt [138].

Methanol-Destillation

Die Aufreinigung des Roh-Methanols erfolgt in einer Destillationseinheit, bestehend aus drei Kolonnen. In der ersten Kolonne werden die Niedersieder während in zwei darauf folgenden Reinmethanolkolonnen die Hochsieder abgetrennt werden. Die erste Kolonne wird bei erhöhtem Druck und die zweite atmosphärisch betrieben. Zur Reduzierung des Energiebedarfs heizen die Kopfdämpfe der ersten Reinmethanolkolonne den Sumpf der atmosphärisch betriebenen Kolonne [140, S. 30-38].

7.5.4 Energiebedarf und CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses

Die Anlagen nach dem MegaMethanol-Konzept weisen einen spezifischen Erdgasbedarf von 30,069 MJ/kg_{MeOH} auf [138, 139, 140]. Das Erdgas wird sowohl als Rohstoff als auch zum Teil zur Beheizung des autothermen Reformers genutzt. Innerhalb des Prozesses wird durch den anfallenden Hochdruckdampf der benötigte Strom selbst produziert [141, S. 87]. Nach der Netto-Reaktionsgleichung (Gl. 95) der Methanol-Synthese ergibt sich ein Erdgasbedarf als Rohstoff von 0,5 kg/kg_{MeOH}. Dabei wird angenommen, dass die Kohlenwasserstoffe des Erdgases komplett aus Methan bestehen und dass der Umsatz der Reaktion 100% beträgt.



Handelt es sich bei dem verwendeten Erdgas um das H-Erdgas aus Tab. 6 (Kapitel 4.1.3), so beträgt der Heizwert des Erdgases 46,48 MJ/kg mit einem Kohlenwasserstoffanteil von 97,16 mol-%. Dementsprechend werden 0,515 kg beziehungsweise 23,92 MJ Erdgas pro Kilogramm Methanol als Rohstoff benötigt. Die übrigen 6,149 MJ beziehungsweise 0,132 kg Erdgas werden zur Wärmebereitstellung benötigt. Werden die spezifischen CO₂-Emissionen für die Bereitstellung des Erdgases und die spezifischen Emissionen der Verbrennung (siehe Kapitel 4.1.3 in Tab. 7 und Tab. 9) berücksichtigt, werden beim MegaMethanol-Prozess 511 g_{CO2}/kg_{MeOH} freigesetzt. Eine Aufschlüsselung der spezifischen CO₂-Emissionen ist in Tab. 48 dargestellt.

Tab. 48: Zusammenfassung der spezifischen CO₂-Emissionen des MegaMethanol-Prozesses.

H-Erdgas	Masse, kg _{Erdgas} /kg _{MeOH}	Spezifische CO ₂ -Emissionen	CO ₂ -Emissionen pro kg _{MeOH}
Rohstoff	0,515	Förderung, Reinigung und Transport: 245,29 g _{CO2} /kg _{H-Gas} (Tab. 9, Kapitel 4.1.3.1)	126,32
Wärme	0,132	Verbrennung: 235 g _{CO2} /kWh _{th} → 2666 g _{CO2} /kg _{H-Gas} (Kapitel 4.1.3.3)	351,9
		Förderung, Reinigung und Transport: 245,29 g _{CO2} /kg _{H-Gas} (Tab. 9, Kapitel 4.1.3.1)	32,37
			Summe: 511

7.5.5 Entwurf und Simulation des CO₂-basierten Methanol-Prozesses

Zur Ermittlung der CO₂-Bilanz der CO₂-basierten Methanol-Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit eine mögliche Prozessführung entwickelt und zur Bestimmung des Energiebedarfs in Aspen Plus simuliert. Als thermodynamisches Modell wurde für die Bereiche, in denen der Druck über 10 bar beträgt, das SR-Polar-Modell und für die Bereiche, in denen der Druck weniger als 10 bar liegt, das NRTL-Modell verwendet. Nähere Informationen zu den thermodynamischen Modellen und deren Auswahl sind im Anhang 12.7.1 zu finden.

Wie Tab. 46 zeigt, wurde in der Literatur die Reaktion bei verschiedenen Drücken und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen durchgeführt. Als Basisfall für die Auslegung und Simulation der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methanol wird an dieser Stelle ein Reaktionsdruck von 80 bar, eine Reaktortemperatur von 250 °C sowie ein molares H₂:CO₂-Verhältniss von 4,0 betrachtet. Das Verfahrensbild des Prozessentwurfs mit Simulationsergebnissen für Drücke, Temperaturen und Energiebedarfe für die Produktion von einem Kilogramm Methanol ist in Abb. 47 dargestellt. Die molare Zusammensetzung, der Aggregatzustand sowie die spezifischen Massen- und Molenströme, die zur Produktion von einem Kilogramm Methanol benötigt werden, sind für ausgewählte Ströme in Tab. 49 aufgeführt.

Der Wasserstoff, der für den hier betrachteten Fall aus der alkalischen Elektrolyse stammt (siehe Kapitel 4.2.2), erreicht die Prozessanlage mit einem Druck von 30 bar und wird über den Verdichter *C-1001* auf 80 bar komprimiert. Das als Rohstoff verwendete CO₂, abgetrennt durch chemische Wäsche aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerksprozessen (siehe 4.2.3.1), liegt bei 1 bar vor und wird ebenfalls auf 80 bar komprimiert. Die Kompression erfolgt über einen 4-stufigen Verdichter mit Zwischenstufenkühlung *C-ZK1001* und wird anschließend mit dem Wasserstoff sowie den rezyklierten Edukten und Kohlenmonoxid aus *Strom 10* und *20* zu *Strom 3* vermischt. Das Stoffgemisch mit einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 4,0 wird durch den Wärmetauscher *E-1001* auf 220 °C vorgewärmt, bevor es über den *Strom 4* in den Reaktor eintritt.

Tab. 49: Spezifische Massen- und Molenströme sowie Aggregatzustand und molare Zusammensetzung einiger ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 47.

Strom	3	5	8	9	11	18	15	17
Massenstrom, kg/kg _{MeOH}	4,71	4,71	1,61	3,10	1,599	0,09	0,56	1
Molenstrom, kmol/kg _{MeOH}	0,43	0,37	0,064	0,306	0,062	2,56e ⁻³	0,031	0,031
Aggregatzustand	gasf.	gasf.	fl.	gasf.	fl.	gasf.	fl.	fl.
Molenbruch der Komponenten								
H ₂ O	0,003	0,088	0,4892	0,0048	0,4995	0,096	0,999	6,48e ⁻⁴
MeOH	0,012	0,098	0,4894	0,0170	0,4995	0,386	3,6e ⁻⁴	0,999
CO ₂	0,194	0,143	0,0198	0,1691	9,18e ⁻⁴	0,479	-	-
H ₂	0,778	0,657	0,0015	0,7931	4,99e ⁻⁷	0,037	-	-
CO	0,011	0,013	3,29e ⁻⁵	0,0159	1,37e ⁻⁸	8,13e ⁻⁴	-	-

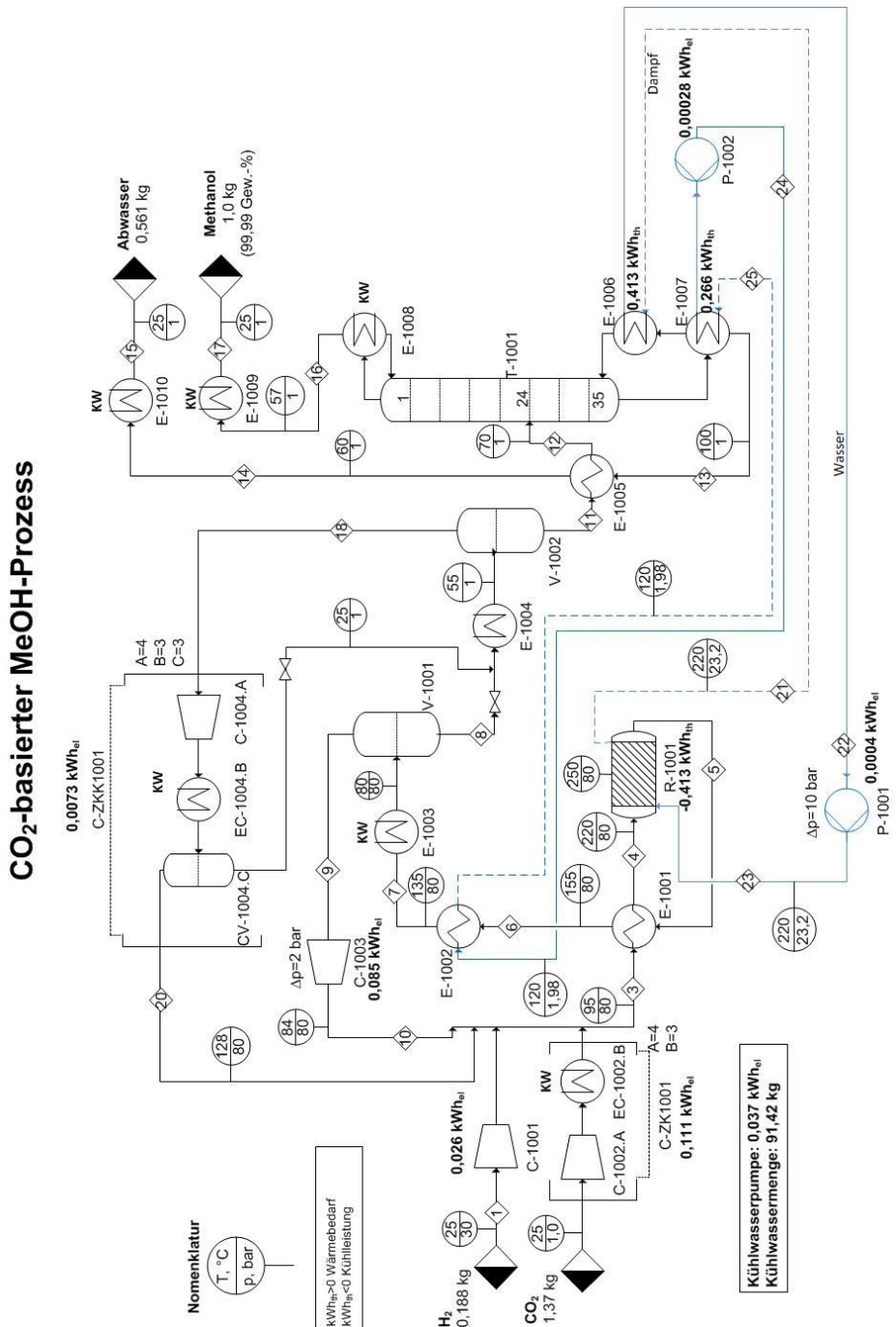


Abb. 47: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO₂-basierte Methanol-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 80 bar, einer Reaktionstemperatur von 250 °C und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen von 4 am Reaktoreintritt sowie der ersten Gas-Flüssigkeits-Trennung bei 80 °C.

Der Reaktor *R-1001* wird isotherm bei 250 °C betrieben, wobei die Wärme der exothermen Reaktion dazu genutzt wird Dampf zu erzeugen, der einen Teil des Wärmebedarfs für die Aufreinigung des Roh-Methanols in der Kolonne *T-1001* bereitstellt. Die im Reaktor berücksichtigten Reaktionen sind, entsprechend Gl. 91 bis Gl. 93, die Hydrierung von CO₂ sowie die Bildung und Hydrierung von CO. Dabei wird ein CO₂/CO-Umsatz zu Methanol von 36,9 % erreicht. Durch die fast vollständige Rezyklierung des gebildeten Kohlenmonoxids ist bereits am Reaktoreintritt der Gleichgewichtszustand an Kohlenmonoxid erreicht, sodass im kontinuierlichen Betrieb kein merklicher Netto-Umsatz von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid stattfindet. Da der Anteil an entstehenden Nebenprodukten, wie höheren Alkoholen, Ethern und Estern im ppm-Bereich liegt (vergleiche Tab. 46), werden diese bei der Reaktion nicht mit berücksichtigt. Das Gasgemisch aus Methanol, Wasser und nicht umgesetzten Edukten wird am Reaktorausstritt über den Wärmetauscher *E-1001* geleitet und gibt einen Teil der Wärme an Feed-Gasstrom 4 des Reaktors ab. Um die Reaktionsprodukte Methanol und Wasser von den Edukten zu trennen, wird der Gasstrom soweit abgekühlt, dass die beiden Komponenten flüssig werden. Dabei wird ein Teil der Wärme genutzt, um in einem zweiten Zwischen-Wärmeträger-Kreislauf Wasserdampf bei 120 °C zu erzeugen, der über den Kesselverdampfer *E-1007* Wärme für die Rektifikation des Methanol-Wasser-Gemisches bereitstellt. Anschließend erfolgt mittels Kühlwasser über den Wärmetauscher *E-1003* eine Abkühlung des *Gasstroms* 7 auf 80 °C und eine Gas-Flüssigkeitsstrennung im Behälter *V-1001*. Der überwiegende Teil an nicht umgesetzten Edukten und Kohlenmonoxid sowie noch in der Gasphase verbliebene Reste an Wasser und Methanol verlassen über *Strom* 9 den Kopf des Behälters und werden mit frischem Wasserstoff und Kohlendioxid vermischt und erneut in den Reaktor eingeleitet. Für den Kreislauf über den Reaktor wird ein Druckverlust von 2 bar angenommen, der von Verdichter *C-1003* überwunden wird.

Die flüssige Phase, bestehend aus einem Methanol-Wasser-Gemisch und darin gelöster Gase, verlässt den Behälter über *Strom* 8 und wird auf einen Druck von 1 bar entspannt und auf 55 °C abgekühlt. Durch die Reduzierung des Druckes geht der Großteil der noch in der flüssigen Phase verbleibenden Gase in die Gasphase über. Die Gasphase wird erneut in Behälter *V-1002* abgetrennt und über einen 4-stufigen Verdichter mit Zwischenstufenkühlung und Flüssigkeitsabscheidung *C-ZKK1001* auf den Ausgangsdruck von 80 bar komprimiert und rezykliert. Die während der Kompression ausfallende Flüssigkeit, hauptsächlich bestehend aus Wasser und Methanol, wird auf 1 bar entspannt und vor dem Wärmetauscher *E-1004* wieder mit dem flüssigen Strom aus der ersten Gas-Flüssigkeitsabtrennung vereint. Das flüssige Methanol-Wasser-Gemisch, das am Boden des Behälters *V-1002* austritt, wird in einer Rektifikationskolonne *T-1001* bei einem Druck von 1 bar getrennt. Das Methanol verlässt die Kolonne am Kopf mit einer Reinheit von > 99,9 Gew.-% und einem Wasseranteil von 364 ppm. Diese Reinheit liegt höher als der Wert für Methanol des Grades A, das eine Reinheit von 99,85 Gew.-% mit maximal 1500 ppm Wasser [140, S. 22] besitzt. Die Methanol-Reinheit wurde bei dem beschriebenen Prozess bewusst höher angesetzt, da keine Nebenreaktionen im Reaktor mit berücksichtigt werden, die letztendlich im Produkt wieder zu finden wären.

Energie- und Rohstoffbedarf des Basisfalls

In Tab. 50 ist der Energie- und Rohstoffbedarf des Basisfalls für die Herstellung von einem Kilogramm Methanol zusammengefasst. Der Prozess benötigt im kontinuierlichen Betrieb keine Zufuhr von thermischer Energie, da die benötigte Wärme zur Trennung des Methanol-Wasser-Gemisches durch die Wärmefreisetzung der exothermen Reaktion bereitgestellt wird.

Tab. 50: Simulationsergebnisse des Basisfalls des CO₂-basierten Methanol-Prozesses. Basisfall: Reaktordruck = 80 bar, Reaktionstemperatur = 250 °C, molares H₂:CO₂-Verhältnis = 4

Energiebedarf	Angaben pro kg MeOH
thermisch	0,0 kWh _{th}
elektrisch	0,2819 kWh _{el}
Rohstoffbedarf	
CO ₂	1,37 kg
H ₂	0,188 kg
Reinheit des Produkts	
Produkt	> 99,9 Gew.-%

7.5.6 Parametervariation des CO₂-basierten Prozesses

Im Folgenden wird der Einfluss des Reaktionsdruckes, des molaren H₂:CO₂-Verhältnisses am Reaktoreintritt sowie der Temperatur der ersten Gas-Flüssigkeitstrennung im Behälter V-1001 auf den Energiebedarf des Prozesses untersucht. Dazu wurden, neben dem Basisfall aus dem vorherigen Abschnitt, neun weitere Simulationen mit unterschiedlichen Parametern, die in Tab. 51 zusammengefasst sind, durchgeführt.

Tab. 51: Parameter der untersuchten Fälle, mit Fall 1 als Basisfall aus Kapitel 7.5.5.

Fall	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Druck im Reaktor, bar	80	80	80	80	40	40	40	40	20	20
Temperatur vor Behälter V-1001, °C	80	80	60	60	80	80	60	60	40	40
H ₂ :CO ₂ -Verhältnis	4	3	3	4	3	4	3	4	3	4

Für die Fälle 5 bis 10, die bei Reaktionsdrücken von 40 bar und 20 bar durchgeführt wurden, muss die Prozessführung aus Abb. 47 leicht verändert werden. Mit der Reduzierung des Reaktionsdruckes nimmt der Umsatz der Reaktion pro Reaktorlauf (vergleiche Abb. 45), bei gleichzeitig ansteigenden Massenströmen innerhalb der Rezyklierung, ab. Daher reicht die Reaktionswärme nicht mehr aus, um den thermischen Energiebedarf der Rektifikation zu decken, zumal auch der zweite Zwischen-Wärmeträger-Kreislauf nicht mehr genutzt werden kann, da die Temperatur nach dem Wärmetauscher E-1001 nicht mehr ausreicht, um Dampf bei 120°C zu erzeugen.

CO₂-basierter MeOH-Prozess

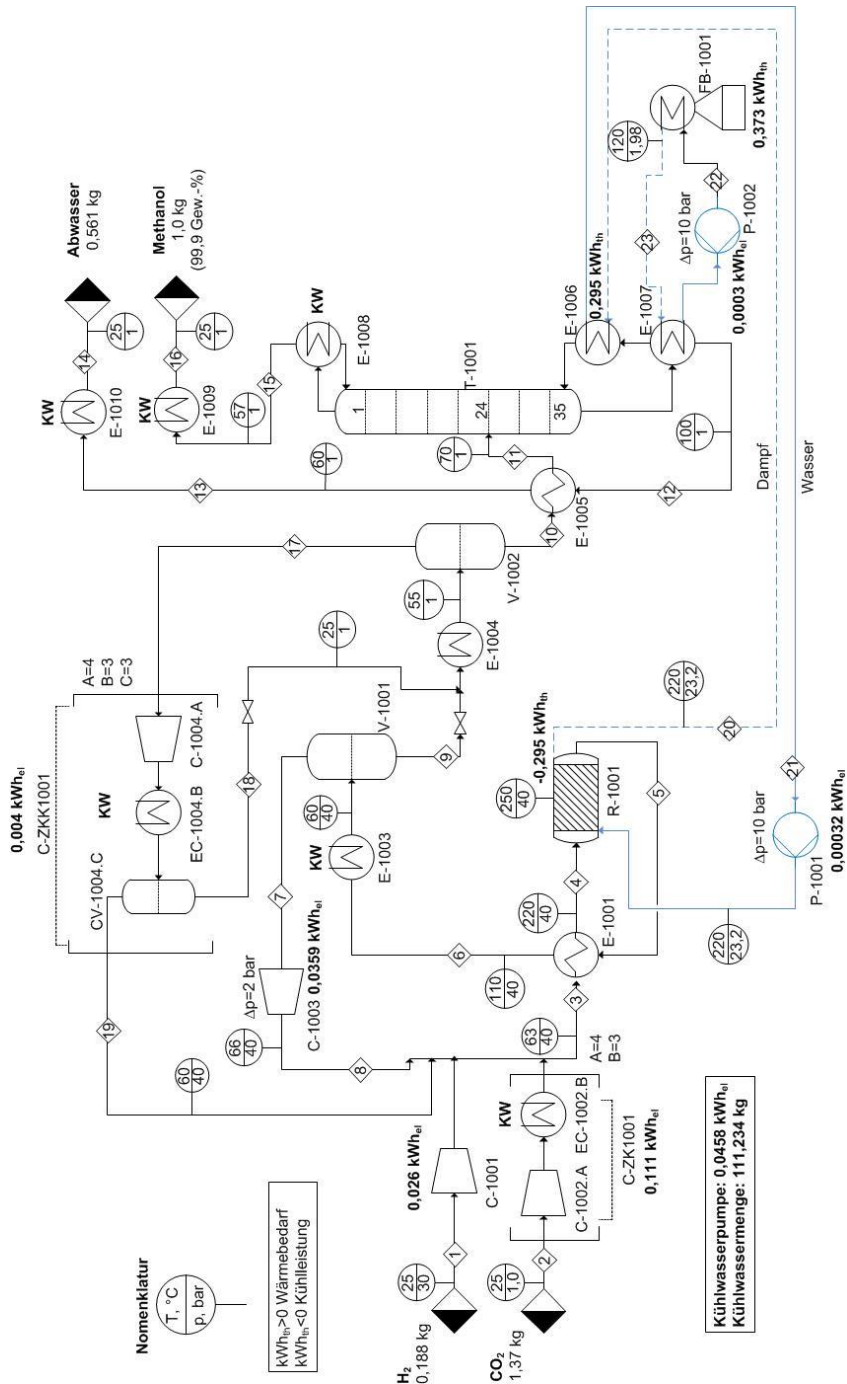


Abb. 48: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO₂-basierte Methanol-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 40 bar, einer Reaktionstemperatur von 250 °C und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen von 4 am Reaktoreintritt sowie der ersten Gas-Flüssigkeits-Trennung bei 60 °C.

Um dennoch den Wärmebedarf der Rektifikationskolonne zu decken, wird, wie in Abb. 48 dargestellt, Dampf bei 120 °C über einen Erdgasbrenner *FB-1001* erzeugt und dem Kesselverdampfer *E-1007* zugeführt. Für einen Reaktionsdruck von 20 bar muss eine weitere Änderung in der Prozessführung durchgeführt werden. Aufgrund des niedrigen Gesamtdruckes und des weiter abfallenden Umsatzes sinkt der Partialdruck von Methanol und Wasser am Rektorausgang so weit ab, dass die Temperatur der ersten Gas-Flüssigstrennung bis auf 40 °C reduziert werden muss, um die Reaktionsprodukte auszu kondensieren. Um nach der anschließenden zweiten Gas-Flüssigstrennung den Anteil an gelösten Gasen im Methanol-Wasser-Gemisch zu reduzieren, muss dieses wiederum auf 55 °C erwärmt werden. Damit dies ohne die Zufuhr externer Energie stattfindet, wird der Kühler *E-1004* (siehe Abb. 48) durch einen Wärmetauscher ersetzt, der einen Teil der Wärme von *Strom 6* überträgt und somit den Strom vor der Phasentrennung im Behälter *V-1002* auf 55 °C aufheizt.

In Abb. 49 ist der elektrische und thermische Energiebedarf pro produziertem Kilogramm Methanol in die einzelnen Verbraucher für die unterschiedlichen Fälle aus Tab. 51 aufgeschlüsselt. Wie schon zuvor erwähnt, benötigt der Prozess bei einem Reaktordruck von 80 bar im kontinuierlichen Betrieb keine externe Zufuhr von thermischer Energie. Der Hauptanteil des elektrischen Energiebedarfs wird für die Verdichtung des Wasserstoffes und des CO₂ auf den Betriebsdruck von 80 bar benötigt. Der Energiebedarf der Kompressoren *C-1003* und *C-ZKK1001* (siehe Abb. 47) für die Rückführung der nicht umgesetzten Edukte macht hingegen nur einen kleinen Anteil aus. Dies ist, wie in Tab. 52 gezeigt, auf den relativ hohen Umsatz der Reaktion bei 80 bar zurückzuführen, sodass ein geringerer Massenstrom an Edukten mittels der Verdichter zurückgeführt werden muss. Durch das höhere H₂:CO₂-Verhältnis (Fall 1) am Reaktoreintritt sowie die niedrigere Temperatur bei der ersten Gas-Flüssigkeitstrennung im Behälter *V-1001* (Fall 4) wird dieser Effekt noch zusätzlich unterstützt, da beide Parameter zu höheren Umsätzen führen. Durch die niedrigere Temperatur bei der Gas-Flüssigkeitstrennung steigt jedoch der Kühlwasserbedarf und somit die elektrische Leistungsaufnahme der Kühlwasserpumpe. Dennoch sind die Auswirkungen des H₂:CO₂-Verhältnisses und die Temperatur der Gas-Flüssigkeitstrennung auf den Gesamtenergiebedarf vernachlässigbar und bei einem Druck von 80 bar im Gegensatz zum Betrieb bei 40 bar nur gering ausgeprägt.

Tab. 52: CO₂-Umsatz zu Methanol für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.

Fall	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO ₂ -Umsatz zu MeOH, %	36,9	30,4	31,6	38,3	13,2	16,3	16,3	20,1	7,8	9,7

Für den Fall, dass die Reaktion bei 40 oder 20 bar durchgeführt wird, sinkt der elektrische Energiebedarf für die CO₂ und H₂-Verdichtung, wobei letztere bei 20 bar komplett wegfällt. In beiden Fällen nimmt der Energiebedarf des Kompressors *C-1003* für die Rezyklisierung der Edukte zu. Dies hängt wiederum unmittelbar mit der Druckabhängigkeit des Umsatzes zusammen, sodass für niedrigere Drücke höhere Massenströme an nicht umgesetzten Edukten rückgeführt werden müssen.

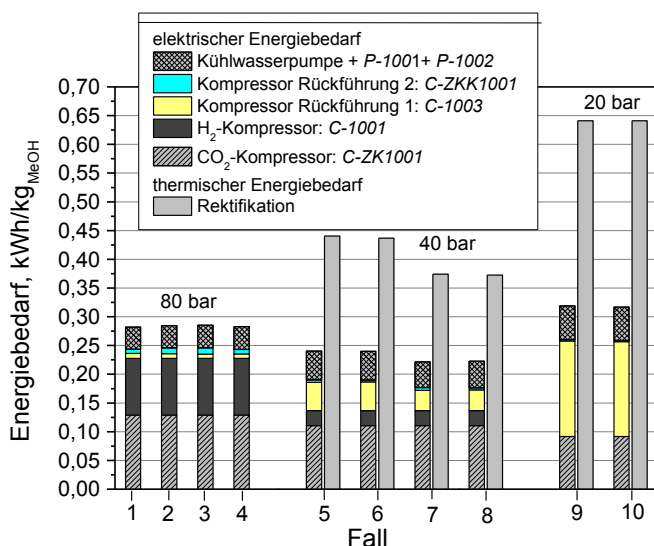


Abb. 49: Elektrischer und thermischer Energiebedarf aufgeschlüsselt in die einzelnen Verbraucher für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.

Während für den Betrieb bei 40 bar der gesamte elektrische Energiebedarf gegenüber dem Betrieb bei 80 bar sinkt, ist der Energiebedarf bei 20 bar für alle drei betrachteten Drücke am höchsten. Bei der Beurteilung des Gesamtenergiebedarfs ist zudem zu berücksichtigen, dass der Prozess bei 40 und 20 bar noch zusätzliche thermische Energie für die Aufreinigung des Rohmethanols benötigt. Die Steigerung des Umsatzes durch das höhere H₂:CO₂-Verhältnis und die niedrigere Temperatur bei der Gas-Flüssigkeits-trennung reduziert für den Betrieb bei 40 bar den zusätzlichen thermischen Energiebedarf, da mehr Wärme vom Reaktor abgeführt werden kann. Bei einem Betriebsdruck von 20 bar führt die Umsatzsteigerung durch die erhöhten H₂:CO₂-Verhältnissen zu keiner nennenswerten Veränderung des Gesamtenergiebedarfs.

7.5.7 CO₂-Emissionen des CO₂-basierten Prozesses

Zur Bestimmung der CO₂-Emissionen, die bei der Produktion von einem Kilogramm Methanol freigesetzt werden, müssen die spezifischen Emissionen der Kohlendioxid-, Wasserstoff-, Strom- und Wärmebereitstellung aus Tab. 53 berücksichtigt werden.

Tab. 53: Spezifische CO₂-Emissionen der Energie- und Rohstoffbereitstellung.

	Spezifische Emission	Beschreibung
Kohlendioxid	179,5 kg _{CO2e} /kg _{CO2a}	Post-Combustion Route - chemische Wäsche (Kapitel 4.2.3.1)
Wasserstoff	0,0 g _{CO2} /kg _{H2}	alkalische Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien (Kapitel 4.2.2)
	8958 g _{CO2} /kg _{H2}	Erdgasreformierung (Kapitel 4.2.1)
Strom	606 g _{CO2} /kWh _{el}	Deutscher-Strommix (Kapitel 4.1.1)
Wärme	berechnet nach Gl. 33	Verbrennung inklusive Vorkette des Erdgases (Kapitel 4.1.3)

In Abb. 50 (A) sind die spezifischen CO₂-Emissionen für die verschiedenen betrachteten Fälle der Parametervariation aufgeführt. Die dargestellten Emissionen gelten für das Szenario, dass der Wasserstoff durch Elektrolyse mit Strom aus erneuerbaren Energien emissionsfrei (siehe Kapitel 4.2.2) bereitgestellt wird. Auffällig ist, dass die Bereitstellung des Kohlendioxids einen großen Anteil an den Gesamtemissionen ausmacht. In Abb. 50 (B) sind die CO₂-Emissionen nach Abzug des als Rohstoff verwendeten CO₂ dargestellt. Die CO₂-basierte Methanol-Synthese führt somit, abhängig von den Betriebsparametern, zu einer Netto-CO₂-Reduktion zwischen 747 und 918 g_{CO2}/kg_{MeOH}

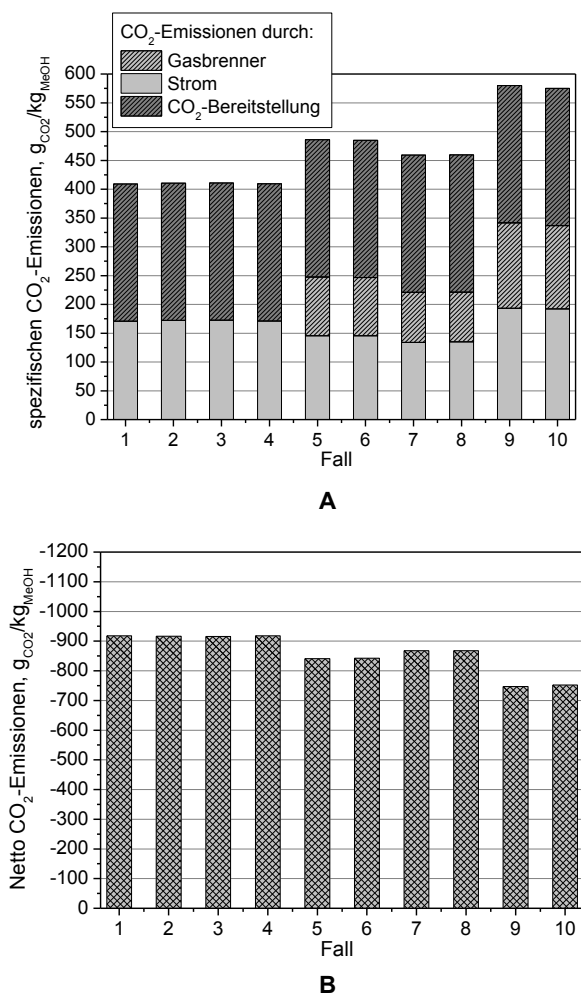


Abb. 50: CO₂-Emissionen (A) sowie die Netto-CO₂-Emissionen (B) pro kg Methanol für die unterschiedlichen Fälle der Parametervariation mit Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus Windenergie.

Für das Szenario, dass der Wasserstoff aus der Dampfreformierung von Erdgas (siehe Kapitel 4.2.1) stammt, muss zusätzlich für die benötigte Menge an 0,188 kg_{H2}/kg_{MeOH} noch eine CO₂-Emission von 1684 g_{CO2}/kg_{MeOH} für jeden der betrachteten Fälle hinzuaddiert

werden. Abhängig von den genauen Betriebsparametern emittiert der Prozess unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen für die Rohstoff- und Betriebsmittelbereitstellung somit 766 bis 937 g_{CO2}/kg_{MeOH}.

7.5.8 Vergleich und Bewertung der Prozesse

Die Ergebnisse des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO₂-basierten Prozesses, sowie die energiebedingten CO₂-Emissionen sind in Tab. 54 zusammengefasst. Der konventionelle Prozess benötigt keine externe Zufuhr von elektrischer Energie, da diese während des Prozesses über die Abwärme hergestellt wird. Der CO₂-basierte Prozess benötigt für den Fall, dass die Reaktion bei 80 bar stattfindet, keine externe Zufuhr von thermischer Energie. Die Wärme, die bei der exothermen Reaktion im Reaktor freigesetzt wird reicht aus, um genügend Dampf für die Rektifikation des Methanol-Wasser-Gemisches zu erzeugen. Die Nutzung der Abwärme des Reaktors zur Stromerzeugung, wie beim konventionellen Prozess, stellt aufgrund des niedrigen Temperaturniveaus von 250 °C, bei der die Wärme anfällt, keine energetisch sinnvolle Alternative dar. Unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen, die bei der Deckung des Rohstoff- und Energiebedarfs abzüglich des als Rohstoff eingesetzten Kohlendioxids anfallen, ergibt sich die Netto-CO₂-Reduktion des Prozesses. Die höchste Netto-CO₂-Reduktion in Höhe von 918 g_{CO2}/kg_{MeOH} wird für den Fall, dass die Reaktion bei 250 °C, mit 80 bar und einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 4 durchgeführt wird, erreicht. Dabei wird vorausgesetzt, dass der für die Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, stammt. Gegenüber dem konventionellen Prozess reduzieren sich somit die CO₂-Emissionen um 1428 g_{CO2}/kg_{MeOH}. Wenn der für die Reaktion benötigte Wasserstoff auf konventionelle Weise über Erdgasreformierung bereitgestellt wird, erzeugt der CO₂-basierte Prozess 256 g Kohlendioxid pro hergestelltem Kilogramm Methanol mehr als die konventionelle Methanol-Synthese nach der Lurgi-MegaMethanol Technologie.

Tab. 54: Vergleich des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO₂-basierten Methanol-Prozesses sowie der daraus resultierenden energiebedingten CO₂-Emissionen.

Verbrauch pro kg _{MeOH}	Konventionell	CO ₂ -basiert ¹
Strombedarf, kWh _{el}	-	0,282
Wärmebedarf, kWh _{th}	1,708	-
Rohstoffbedarf, kg	Erdgas: 0,515	CO ₂ : 1,37 ; H ₂ : 0,188
Netto CO ₂ -Emissionen, g _{CO2}	511	Wasserstoff aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien: -918
		Wasserstoff aus Erdgas-reformierung: 766
Reduktion der CO ₂ -Emissionen gegenüber konventionellem Prozess, g _{CO2}	Wasserstoff aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien: 1428	

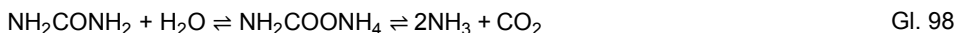
¹ Werte für Fall 1 der Parametervariation; Reaktordruck 80 bar, Reaktionstemperatur 250°C, molares H₂:CO₂-Verhältnis des Reaktionsgemisches von 4.

7.6 Harnstoff

Harnstoff wird heutzutage ausschließlich durch die Reaktion von Kohlendioxid und Ammoniak hergestellt. Bei der Synthese wird ausschließlich Kohlendioxid, das als Nebenprodukt bei der Ammoniak-Synthese anfällt (vergleiche Kapitel 4.2.3.2), verwendet. Daher ist der Harnstoff-Prozess dem Ammoniak-Prozess häufig direkt nachgelagert. Die Herstellung von Harnstoff (NH₂CONH₂) erfolgt über eine zweistufige Synthese. In der ersten Stufe reagiert Kohlendioxid mit Ammoniak gemäß Gl. 96 in einer exothermen Reaktion zu Ammoniumcarbamat (NH₂COONH₄). In der zweiten Stufe wird das Ammoniumcarbamat in einem endothermen Schritt zu Harnstoff und Wasser dehydratisiert (Gl. 97). Insgesamt ist die Synthese von Harnstoff eine exotherme Reaktion, da die erste Synthesestufe mehr Wärme freisetzt als die zweite Stufe benötigt. Die Reaktionen aus Gl. 96 und Gl. 97 werden nach ihrem Entdecker „Basaroff Reaktionen“ genannt [15, S. 659].



Drei ablaufende Nebenreaktionen sind für das Design des Prozesses von besonderer Bedeutung, da diese zu einer Zersetzung des Harnstoffs führen. Dazu gehört die Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak und Kohlendioxid (Gl. 98), die Reaktion Harnstoff zu Biuret (NH₂CONHCONH₂) und Ammoniak (Gl. 99) sowie die Bildung von Isocyansäure (HNCO) (Gl. 100).



Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen werden die Nebenreaktionen möglichst gering gehalten. Die Nebenreaktionen treten vor allem nach den Reaktoren in der Produktaufbereitung auf. Das Ausmaß der Reaktionen wird von der Reaktionskinetik bestimmt, die bei hohen Temperaturen zunimmt. Daher muss die Verweilzeit konzentrierter Harnstoff-Lösungen bei hohen Temperaturen möglichst gering gehalten werden [15, S. 668].

Die Umsetzung von Ammoniak und Kohlendioxid pro Reaktorumschlag ist thermodynamisch limitiert. Dennoch waren die ersten industriellen Harnstoff-Produktionsanlagen sogenannte „Durchlauf-Prozesse“, bei denen auf die Rückführung nicht umgesetzter Edukte verzichtet wurde. Der nicht umgesetzte Ammoniak wurde mit Säuren, wie beispielsweise Salpetersäure, neutralisiert und das entstehende Ammoniumsalz als Co-Produkt verkauft. Die großen Mengen an Ammoniumsalzen konnten jedoch nicht sinnvoll weiterverwendet werden und Prozesse mit Edukt-Rückführung wurden entwickelt. Die

Rückführung von Ammoniak und Kohlendioxid zur Harnstoff-Synthese erfolgte separat. Während das Ammoniak als Gas zurückgeführt wurde, erfolgte die CO₂-Rezyklierung in wässriger Lösung. Die Anwesenheit von Wasser reduziert während der Reaktion den Umsatz. Die Prozesse werden mit einem deutlichen Überschuss an Ammoniak betrieben, um einen möglichst hohen Umsatz des Kohlendioxids zu erreichen und die Menge an rezykliertem CO₂ möglichst gering zu halten. Dies führte zu einem großen Volumenstrom an Ammoniak bei der Rezyklierung. Die ersten Prozesse mit Rückführung der Edukte wurden in den 60er Jahren durch den sogenannten Stamicarbon CO₂-Stripping Prozess ersetzt. Dieser Prozess zeichnet sich dadurch aus, dass sowohl das Kohlendioxid als auch der Ammoniak in der Gasphase rezykliert wird und somit der Umsatz durch die Anwesenheit von Wasser nicht reduziert wird [15, S. 664-665]. Das Prinzip des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses ist auch heute noch Stand der Technik, auf dessen Basis sich im Laufe der Jahre weitere Prozessvarianten [15, S. 672-680] entwickelt haben.

7.6.1 Analyse des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses

In Abb. 51 ist der schematische Aufbau des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses dargestellt. Die Carbamat-Synthese (Gl. 96) und die anschließende Hydrolyse zu Harnstoff (Gl. 97) werden bei einem Druck von 140 bar durchgeführt. Da die Reaktion jedoch nur unvollständig abläuft, muss ein Großteil der Edukte wieder rezykliert werden.

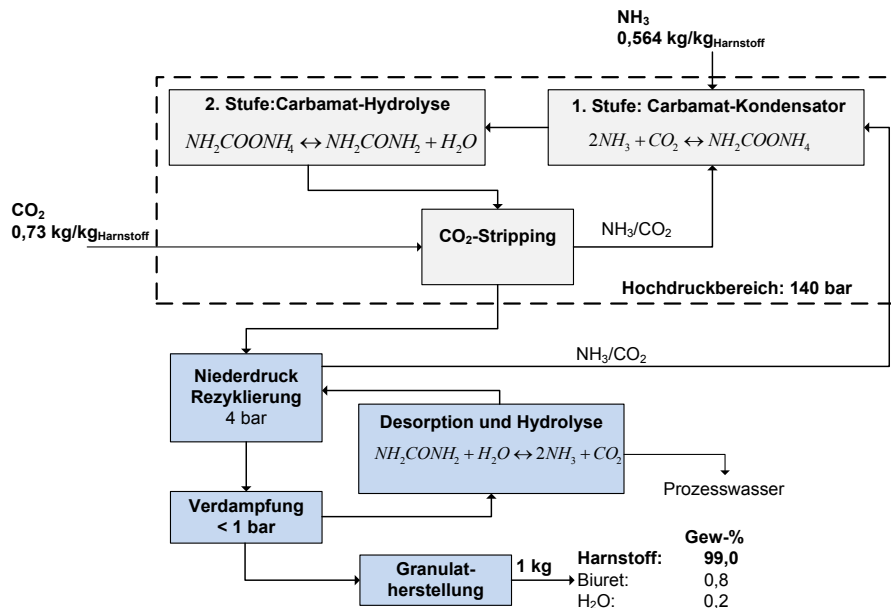


Abb. 51: Blockdiagramm des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses.

Damit die Rückführung auf einem hohen Druckniveau stattfinden kann, wird nach dem Reaktor ein Stripper geschaltet. Der Stripper hat die Funktion den Großteil des nicht umgesetzten Ammoniumcarbamat aus der zweiten Reaktionsstufe sowie den Anteil an gelöstem Kohlendioxid und Ammoniak aus dem Rohprodukt zu entfernen. Dies geschieht unter der Zufuhr von Wärme und frischem Kohlendioxid. Das Kohlendioxid fördert dabei durch die Reduzierung des Partialdruckes den Übergang des Ammoniaks in die Gasphase, wodurch das Gleichgewicht der Reaktion von Ammoniumcarbamat (Gl. 96) wieder auf die Seite von Kohlendioxid und Ammoniak verschoben wird. Die Zufuhr von Wärme liefert dabei die benötigte Energie für die endotherme Rückreaktion.

Der Stripper wirkt sich positiv auf den Gesamtenergiebedarf des Prozesses aus, da in der späteren Niederdruck-Rezyklierung nur noch geringe Mengen an Edukten wieder auf den Reaktionsdruck von 140 bar komprimiert werden müssen. Die Gasphase am Kopf des Strippers wird, wie in Abb. 51 dargestellt, in den Carbamat-Kondensator geleitet. Dort kondensiert der Großteil des Kohlendioxids mit dem rückgeführten und frischen Ammoniak und reagiert dabei zu Ammoniumcarbamat. Die Wärme, die durch Kondensation und Reaktion entsteht wird genutzt, um Dampf bei 4,5 bar zu erzeugen. In der zweiten Reaktionsstufe, in der die Hydrolyse des Ammoniumcarbamat zu Harnstoff stattfindet, wird die Kondensation der gasförmigen Komponenten vervollständigt. Dies liefert die benötigte Wärme für die endotherme Hydrolyse-Reaktion. Das Rohprodukt wird danach in den Stripper geführt und von nicht umgesetztem Ammoniumcarbamat, gelöstem Ammoniak und CO₂ zum Großteil befreit. In der anschließenden Niederdruck-Rezyklierung werden verbleibende Rückstände von NH₃, CO₂ und Ammoniumcarbamat durch die Reduktion des Druckes auf 4 bar abgetrennt und zurück in die Carbamat-Kondensation geleitet.

Der Harnstoff, der durch die reaktionsbedingte Entstehung von Wasser als 75-Gew.-% wässrige Lösung die Niederdruck-Rezyklierung verlässt, wird in einem Verdampfer von Wasser befreit und anschließend zu Granulat weiterverarbeitet. Um die Bildung von Biuret (Gl. 100) bei der Aufkonzentration im Verdampfer zu vermeiden, wird dieser, um die Temperaturen möglichst gering zu halten, bei Unterdruck betrieben. Das Kondensat aus dem Verdampfer enthält neben Wasser noch geringe Mengen an Ammoniak und Harnstoff. Die Reste an Harnstoff werden durch die Zufuhr von Dampf hydratisiert und in CO₂ und NH₃ zersetzt. Das Wasser wird auskondensiert und das Kohlendioxid und Ammoniak werden in die Niederdruck-Rezyklierungs-Stufe zurückgeleitet [15, S. 670-672].

7.6.2 Energie und CO₂-Emissionen der Harnstoffsynthese

Zur Ermittlung der spezifischen CO₂-Emissionen zur Herstellung von Harnstoff werden Betriebsdaten des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses (vergleiche Kapitel 7.6.1) von ThyssenKrupp Udhe herangezogen, die in Tab. 55 dargestellt sind [142].

Tab. 55: Energie- und Rohstoffbedarf des Stamicarbon CO₂-Stripping Prozesses nach ThyssenKrupp Udhe [142].

Rohstoffbedarf	Verbrauch pro kg _{Harnstoff}
NH ₃	0,564 kg
CO ₂	0,73 kg
Energiebedarf	
Wärme (als Dampf)	0,806 kWh
Strom	0,058 kWh

Mit den in Tab. 55 zusammengefassten Daten können die spezifischen energiebezogenen CO₂-Emissionen für die Herstellung von Harnstoff berechnet werden. Wie bereits zu Beginn des Kapitels beschrieben, wird für die Harnstoff-Synthese ausschließlich das Kohlendioxid, das als Nebenprodukt bei der Ammoniak-Synthese (siehe Kapitel 4.2.3.2) anfällt, als Rohstoff eingesetzt. Somit beinhalten die spezifischen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Synthese bereits die CO₂-Emissionen für die Kohlendioxidbereitstellung, der somit keine zusätzlichen Emissionen zuzurechnen sind. Obwohl bei der Harnstoffsynthese 730 g_{CO2}/kg_{Harnstoff} als Rohstoff eingesetzt wird, setzt der Prozess dennoch Emissionen von 552 g Kohlendioxid pro produziertem Kilogramm Harnstoff frei.

Tab. 56: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO₂-Emissionen des konventionellen Harnstoff-Prozesses.

	Verbrauch pro kg _{Harnstoff}	Spez. CO ₂ -Emission	Emissionen g _{CO2} /kg _{Harnstoff}
NH ₃	0,564 kg	Ammoniak: 1875 g/kg _{NH3} (Kapitel 4.2.3.2)	1057,5
CO ₂	0,73 kg	Als Nebenprodukt der Ammoniak-Synthese: 0,0 g/kg _{CO2} (Kapitel 4.2.3.2)	-730 ¹
Wärme	0,806 kWh	Gasbrenner: 235 g/kWh _{th} , inklusive Gasbereitstellung (Kapitel 4.1.3.3)	189,4
Strom	0,058 kWh	Strommix: 606 g/kWh _{el} (Kapitel 4.1.1)	35,14
¹ CO ₂ -Verbrauch abzüglich der Emissionen für die Bereitstellung			Summe: 552

Wie in Tab. 56 zu erkennen ist, kommt es beim Harnstoff-Prozess vor allem durch die hohen spezifischen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Bereitstellung zu keiner Netto-Reduktion von Kohlendioxid. Daher wird im folgenden Abschnitt untersucht, in wie weit sich die direkte Synthese von Ammoniak aus regenerativem Wasserstoff auf die CO₂-Bilanz des Harnstoff-Prozesses auswirkt.

7.6.3 Simulation der Ammoniak-Herstellung aus regenerativem Wasserstoff

Wie im vorherigen Kapitel 7.6.2 dargestellt, führen die hohen CO₂-Emissionen des konventionellen Ammoniak-Prozesses dazu, dass bei der Harnstoff-Herstellung mehr CO₂ emittiert als verbraucht wird. Die CO₂-Emissionen bei der Ammoniak-Synthese resultieren vorwiegend aus der Reformierung von Erdgas zur Wasserstoffbereitstellung der eigentlichen Ammoniak-Synthese (siehe Kapitel 4.2.3.2). Alternativ könnte der Wasserstoff durch Elektrolyse bereitgestellt werden, womit auf die vorgelagerte Erdgasreformierung verzichtet werden kann. Der für die Reaktion benötigte Stickstoff kann dann jedoch nicht mehr über die Zufuhr von Umgebungsluft bereitgestellt werden, da die übrigen Komponenten der Luft nicht wie bei der konventionellen Prozessführung während und nach der Reformierung entfernt werden. Daher muss der Stickstoff zuvor beispielsweise durch kryogene Luftzerlegung gewonnen werden, um für die Ammoniak-Synthese das benötigte Gasgemisch aus Wasserstoff und Stickstoff gemäß Gl. 48 (Kapitel 4.2.3.2) zu erhalten.

Der eigentliche Ammoniak-Synthesekreislauf kann analog zum konventionellen Prozess aufgebaut werden. Da das Synthesegas aus Stickstoff und Wasserstoff frei von Katalysatorgiften wie Wasser oder Kohlendioxid ist, kann es direkt in den Reaktor eingeleitet werden. Das entstandene Ammoniak wird daraufhin durch Kondensation bei niedrigen Temperaturen von den nicht umgesetzten Edukten abgetrennt, die anschließend rezykliert werden. In Tab. 57 sind übliche Prozessparameter der Ammoniak-Synthese zusammengestellt. Das molare Verhältnis H₂:N₂ des Synthesegases beträgt in der Regel 2,95 mol_{H2}/mol_{N2} und wird bei 140 oder 210 bar und 450 °C zu Ammoniak umgesetzt. Die Abtrennung des Produktes von den nicht umgesetzten Edukten erfolgt bei -5 °C [70, S. 62-70, 76].

Tab. 57: Prozessparameter der konventionellen Ammoniak-Synthese [70, S. 62-70, 76].

Parameter	Wert
Synthesegas, H ₂ :N ₂ -Verhältnis	2,95 mol/mol
Reaktionsdruck	140 oder 210 bar
Reaktionstemperatur	450 °C
Temperatur der NH ₃ -Kondensation	-5 °C

Da in der Literatur keine gesonderten Daten des Energiebedarfs, die sich ausschließlich auf den Prozessteil der Ammoniak-Synthese beziehen, zu finden sind, erfolgt an dieser Stelle die Simulation des Prozesses in Aspen Plus. Die grundlegenden Prozessparameter für die Simulation werden entsprechend Tab. 57 gewählt, wobei die genaue Prozessführung für die speziellen Bedingungen der direkten Ammoniak-Synthese ausgelegt wird.

In Abb. 52 ist das Prozessfließbild der Synthese bei 140 bar mit Simulationsergebnissen bezüglich Drücken, Temperaturen und Energiebedarfen dargestellt. Die Simulation erfolgt mit dem thermodynamischen Model Peng-Robinson. Eine Beschreibung des Modells sowie Kriterien für dessen Auswahl sind in Anhang 12.7.1 zu finden. Der Wasserstoff aus

der alkalischen Elektrolyse (siehe Kapitel 4.2.2) erreicht den Prozess bei einem Druck von 30 bar und wird über einen zweistufigen Verdichter mit Zwischenstufenkühlung *C-ZK1001* auf einen Reaktionsdruck von 140 bar komprimiert. Der Stickstoff aus der kryogenen Luftzerlegung liegt bei einem Druck von 6 bar [143, S. 359] vor und wird über einen 3-stufigen Verdichter mit Zwischenstufenkühlung *C-ZK1002* auf den gewünschten Betriebsdruck gebracht. Die beiden komprimierten Eduktströme werden in *Strom 3* mit dem rezyklierten *Strom 13* vermischt, sodass ein molares Verhältnis von H₂:N₂ von 2,95 mol/mol erreicht wird. Das Reaktionsgemisch wird über den Wärmetauscher *E-1001* auf 182 °C vorgewärmt, damit die Austrittstemperatur des adiabatisch betriebenen Reaktors *R-1001* aufgrund der exothermen Reaktion den gewünschten Wert von 450 °C erreicht. Im Reaktor werden 30,84 mol-% des eintretenden Stickstoffes zu Ammoniak umgesetzt.

Das Rohprodukt des Reaktors wird anschließend in den Wärmetauscher *E-1001* geleitet, wobei ein Teil von dessen Wärme zum Vorheizen des Reaktionsgemisches aus *Strom 3* genutzt wird. Um das Ammoniak von den nicht umgesetzten Edukten zu trennen, erfolgt im weiteren Verlauf des Prozesses eine stufenweise Abkühlung des Rohproduktes bis auf -5 °C. Da *Strom 6* nach dem Wärmetauscher *E-1001* noch eine Temperatur von 322 °C besitzt ist es energetisch sinnvoll, die Wärme zur Dampferzeugung zu nutzen, statt diese mit Kühlwasser abzuführen. Da der Prozess keinen thermischen Energiebedarf aufweist, wird der Dampf direkt zur Stromerzeugung genutzt. Der Wasser-Dampf-Kreislauf für die Stromerzeugung ist in Abb. 52 blau gekennzeichnet. Über die Wärmetauscher *E-1005* und *E-1006* wird die Wärme aus *Strom 6* genutzt, um überhitzten Dampf bei 292 °C und 3,57 bar zu erzeugen. Dieser Dampf wird daraufhin über die Turbine *T-100* auf einen Druck von 0,043 bar entspannt, sodass die Temperatur des Dampfes auf 35 °C absinkt. Der Strom, der über die Turbine erzeugt wird, beträgt 0,157 kWh_{el}/kg_{NH₃}. Anschließend wird der Dampf im Wärmetauscher *E-1007* vollständig kondensiert und durch die Speisewasserpumpe *P-1001* wieder auf den benötigten Druck von 3,57 bar angehoben und das Wasser erneut dem Wasser-Dampf-Kreislauf zugeführt.

Zur Berechnung des elektrischen Energiebedarfs der Speisewasserpumpe *P-1001* wird neben der regulär benötigten Druckerhöhung ein Druckverlust des Kreislaufes von 10 bar angenommen. Nachdem das Rohprodukt der Ammoniak-Synthese einen Großteil der Wärme an den Wasserdampfkreislauf abgeben hat, beträgt dessen Temperatur in *Strom 8* noch 50 °C. Die Restwärme von *Strom 8* wird genutzt, um über den Wärmetauscher *E-1002* den *Strom 14*, der die nicht umgesetzten Edukte nach der Auskondensation des Ammoniaks bei einer Temperatur von -5°C enthält, vor der Rezyklierung in den Reaktor vorzuwärmen. Anschließend wird das Rohprodukt zuerst mittels Kühlwasser auf 25 °C und anschließend über den Wärmetauscher *E-1004* auf -5 °C abgekühlt, wodurch der Großteil des Ammoniaks aus dem Rohproduktstrom auskondensiert wird.

Direkte Ammoniak-Synthese

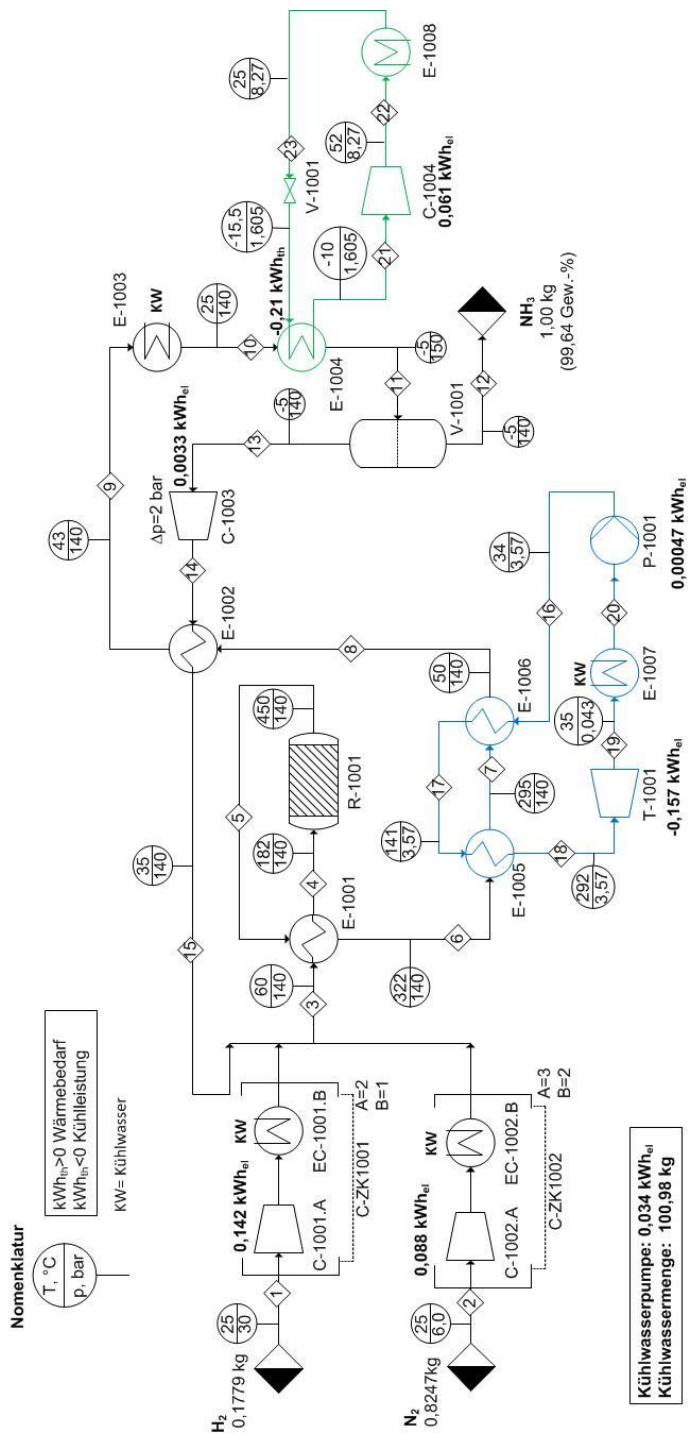


Abb. 52: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die direkte Ammoniak-Synthese aus Stickstoff und Wasserstoff bei 140 bar.

Um die Temperatur von $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu erreichen, wird eine Kompressionskältemaschine eingesetzt, die in Abb. 52 grün gekennzeichnet ist. Eine detaillierte Beschreibung für die Auslegung von Kompressionskältemaschinen ist im Anhang 12.6 zu finden und wird daher an dieser Stelle nicht weiter erläutert. Nach der Auskondensation des Ammoniaks in *Strom 11* erfolgt die Abtrennung der Gasphase, bestehend aus nicht umgesetzten Wasserstoff und Stickstoff sowie verbleibenden Resten an Ammoniak, mittels Schwerkraftabscheidung im Behälter *V-1001*. Das flüssige Ammoniak wird am Boden des Behälters mit einer Reinheit von 99,64 Gew.-% abgeführt. Die Gasphase, die den Kopf des Behälters *V-1001* verlässt, wird über den Verdichter *C-1003* und den Wärmetauscher *E-1002* dem Prozess erneut zugeführt. Zur Berechnung des Strombedarfs des Verdichters *C-1003* wird angenommen, dass der rezyklierte Gasstrom um einen Druck von 2 bar angehoben werden muss. In Tab. 58 sind für einige ausgewählte Ströme aus Abb. 52 die spezifischen Massen und Mole, die für die Herstellung von einem Kilogramm Ammoniak benötigt werden sowie deren molare Zusammensetzung angegeben.

Tab. 58: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 52 zur Herstellung von $1\text{ kg}_{\text{NH}_3}$ sowie deren molare Zusammensetzung.

Strom	4	5 und 9	9	10
Massenstrom, $\text{kg/kg}_{\text{NH}_3}$	3,418	3,418	2,416	1,00
Molenstrom, $\text{kmol/kg}_{\text{NH}_3}$	0,387	0,328	0,2693	0,059
Molenbruch der Komponenten				
N ₂	0,246	0,200	0,244	0,0018
H ₂	0,726	0,5878	0,715	0,0046
NH ₃	0,0278	0,2114	0,040	0,9935

7.6.3.1 Energiebedarf und CO₂-Emissionen

In Tab. 59 sind die Ergebnisse der Prozesssimulation der Ammoniak-Synthese aus Abb. 52 zusammengefasst. Wie bereits beschrieben, wird der Prozess üblicherweise bei Drücken von 140 bar oder 210 bar durchgeführt. Aus diesem Grund erfolgte eine analoge Simulation des Prozesses bei 210 bar, deren Ergebnisse ebenfalls in Tab. 59 dargestellt sind. Für den Betrieb des Prozesses bei 140 bar werden unter Berücksichtigung der Stromerzeugung über die Abwärme noch zusätzliche $0,173\text{ kWh}_{\text{el}}$ für die Herstellung von einem Kilogramm Ammoniak benötigt, während der Wert bei einem Druck von 210 bar mit $0,149\text{ kWh}_{\text{el}}$ geringer ausfällt. Dass der benötigte Strombedarf des Prozesses bei höherem Druck geringer ausfällt, lässt sich bei der Betrachtung des Energiebedarfs der einzelnen Komponenten klären. Während der Energiebedarf für die Verdichtung der Rohstoffe über die Kompressoren *C-ZK1001* und *C-ZK1002* bei einem Prozessdruck von 210 bar erwartungsgemäß höher liegt, kann bei höherem Druck mehr Strom über die Turbine *T-1001* aus der überschüssigen Wärme gewonnen werden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Temperatur der Rohstoffe nach der Verdichtung auf 210 bar höher ist als bei 140 bar und somit weniger Wärme, die bei der exothermen Reaktion frei wird, für die Vorwärmung der Rohstoffe benötigt wird. Somit steht für die Dampferzeugung

Wärme auf einem höheren Temperaturniveau zur Verfügung, sodass Dampf bei einem höheren Druck erzeugt und über die Turbine entspannt werden kann. Hinzu kommt, dass der N₂-Umsatz von 30,84 auf 40,78 % durch die Druckerhöhung steigt. Dies führt zu einer Verringerung der Mengen an nicht umgesetztem Stickstoff und Wasserstoff, die mit dem Produkt durch den Prozess geleitet werden. Durch die Reduktion der Gasströme muss durch den Kaltdampfprozess eine geringere Wärmemenge über den Wärmetauscher *E-1004* abgeführt werden, womit weniger Kältemittel benötigt wird und der elektrische Energiebedarf des Verdichters *C-1004* sinkt. Ebenso sinkt der Energiebedarf für den Verdichter *C-1003* aufgrund der kleineren Mengen an rezyklierten Edukten.

Tab. 59: Ergebnisse der Prozesssimulation der direkten Ammoniak-Synthese bei 140 und 210 bar.

Prozessabschnitt		140 bar	210 bar
Ammoniak-Synthese	Rohstoffbedarf, kg/kg _{NH3}		
	N ₂	0,8247	0,8264
		Mittelwert: 0,8255	
	H ₂	0,1779	0,1783
		Mittelwert: 0,1781	
	Umsatz und Produktreinheit		
	NH ₃ -Reinheit, Gew.-%	99,64	99,49
	N ₂ -Umsatz, Mol.-%	30,84	40,78
	Energiebedarf, kWh _{el} /kg _{NH3}		
	C-ZK1001	0,1424	0,1874
	C-ZK1002	0,0882	0,1037
Kaltdampfprozess	C-1003	0,00329	0,00145
	C-1004	0,06118	0,03778
Wasserdampfkreislauf	T-1001	-0,1572	-0,215
	P-1001	0,000473	0,000676
Kühlwasserpumpe	Kühlwasserpumpe	0,034	0,033418
	Netto-Strombedarf	0,173	0,149
		Mittelwert: 0,161 kWh _{el} /kg _{NH3}	

Bei der Berechnung der energiebezogenen CO₂-Emissionen werden für den Energie- und Rohstoffbedarf die Mittelwerte der Ergebnisse für den Betrieb des Prozesses bei 140 und 210 bar herangezogen. Damit soll erreicht werden, dass die spezifischen Emissionen annähernd für beide Betriebsdrücke des Prozesses gelten. Anhand der geringen Unterschiede im Energiebedarf kann keine genaue Aussage darüber getroffen werden, bei welchem Druck der Prozess wirtschaftlicher betrieben werden kann, da in der Regel mit dem Druck auch die Investitionssumme der Anlage steigt (siehe Kapitel 5).

Wie in Tab. 60 zusammengefasst ist, betragen die spezifischen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Synthese nach dem hier beschriebenen Verfahren 150 g_{CO2}/kg_{NH3}. Bei diesem Wert wird vorausgesetzt, dass der genutzte Wasserstoff aus Elektrolyse, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, stammt und der Stickstoff über kryogene

Luftzerlegung bereitgestellt wird, die ebenso wie der Energiebedarf des Prozesses über Strom aus dem deutschen Strommix betrieben wird.

Tab. 60: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Synthese über regenerativen Wasserstoff.

	Verbrauch pro kg _{Harnstoff}	Spez. CO ₂ -Emission	Emissionen g _{CO2} /kg _{Harnstoff}
N ₂	0,8255 kg	0,104 kWh _{el} /kg _{N2} aus kryogener Luftzerlegung [143, S. 359], mit 606 gCO ₂ /kWh _{el} (deutscher Strommix Kapitel 4.1.1)	52,026
H ₂	0,1781 kg	0,0 kWh _{el} /kg _{H2} , alkalische Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien (Kapitel 4.2.2)	0
Strom	0,161 kWh _{el}	Strommix: 606 g/kWh (Kapitel 4.1.1)	97,56
			Summe: 150

Durch die direkte Synthese von Ammoniak aus regenerativem Wasserstoff können die spezifischen CO₂-Emissionen im Vergleich zur konventionellen Synthesemethode (siehe Kapitel 4.2.3.2) um rund 1725 g Kohlendioxid pro hergestelltem Kilogramm Ammoniak reduziert werden. Wird dies bei der CO₂-Bilanz der Harnstoff-Synthese aus Tab. 56 berücksichtigt, ergibt sich die in Tab. 61 aufgeführte neue Bilanz. Da bei der direkten Ammoniak-Herstellung über Wasserstoff und Stickstoff kein CO₂ als Nebenprodukt entsteht, muss für die Harnstoff-Synthese das als Rohstoff eingesetzte Kohlendioxid aus einer anderen Quellen bezogen werden, wie aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerksprozessen (siehe Tab. 61). Insgesamt können durch die Verwendung von Ammoniak aus regenerativ hergestelltem Wasserstoff 290 g Kohlendioxid pro Kilogramm produziertem Harnstoff verbraucht werden.

Tab. 61: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO₂-Emissionen der Harnstoff-Synthese über Ammoniak aus regenerativem Wasserstoff.

	Verbrauch pro kg _{Harnstoff}	Spez. CO ₂ -Emission	Emissionen g _{CO2} /kg _{Harnstoff}
NH ₃	0,564 kg	Ammoniak: 150 g _{CO2} /kg _{NH3} (Tab. 60)	84,6
CO ₂	0,73 kg	179,5 kg _{CO2e} /kg _{CO2a} (Post-Combustion Route, chemische Wäsche, Kapitel 4.2.3.1)	-598,9 ¹
Wärme	0,806 kWh	Gasbrenner: 235 g _{CO2} /kWh (inklusive Gasbereitstellung, Kapitel 4.1.3.3)	189,4
Strom	0,058 kWh	Strommix: 606 g _{CO2} /kWh (Kapitel 4.1.1)	35,1
			Summe: - 290

¹CO₂-Verbrauch abzüglich der Emissionen für die Bereitstellung

7.6.4 Bewertung der Harnstoffsynthese

Die Synthese von Harnstoff ist mit einer Jahresproduktion von etwa 55 Mio. Tonnen innerhalb der Europäischen Union (Jahr 2011) [98] der größte Konsument von Kohlendioxid als Rohstoff. In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass der Prozess, trotz der stofflichen Nutzung von CO₂, mehr von diesem erzeugt als er verbraucht. Dies

führt zu jährlichen Emissionen von rund 30 Mio. Tonnen CO₂ bei der Produktion von Harnstoff. Die Hauptursache der Emissionen liegt in der Ammoniakbereitstellung für die Reaktion, bei der nach konventionellen Verfahren über Erdgas 1,875 kg_{CO2} pro Kilogramm produziertem Ammoniak freigesetzt werden. Dementsprechend wurde in diesem Kapitel ein alternatives Verfahren betrachtet, bei dem auf die Wasserstoffbereitstellung für die Ammoniak-Synthese durch Erdgasreformierung verzichtet wird. Anstelle dessen wurde die direkte Synthese von Ammoniak über regenerativen Wasserstoff betrachtet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Harnstoffsynthese zu einem Netto-Verbraucher von Kohlendioxid werden kann, wodurch jährlich rund 16 Mio. Tonnen Kohlendioxid verbraucht werden und somit gegenüber dem konventionellen Herstellungsverfahren eine Emissionsreduktion von jährlich 46 Mio. Tonnen, die in die Atmosphäre gelangen, erreicht werden kann.

7.7 Dimethylether

Traditionell wurde Dimethylether (DME, (CH₃)₂O) als Nebenprodukt aus der Hochdruck-Methanol-Synthese gewonnen. Diese Anlagen wurden bis zum Jahr 1980 durch Niederdruck-Anlagen ersetzt, bei denen kein DME mehr als Nebenprodukt anfiel [144, S. 306-307]. Heutzutage wird DME kommerziell über die Dehydratisierung von Methanol (Gl. 101) bei Drücken von 15,5 bar und Temperaturen zwischen 250 bis 370 °C an einem γ -Al₂O₃-Katalysator hergestellt. Bei der Reaktion werden Methanol-Umsätze von über 80 % mit einer Selektivität zu DME von nahezu 100 % erreicht [17, 81, S. Anhang B, 145]. Üblicherweise ist die DME-Synthese dem Methanol-Herstellungsprozess (siehe Kapitel 7.5.3) direkt nachgeschaltet. Die DME-Herstellung wird deswegen, als zweistufiges Verfahren in Bezug auf die eingesetzten Rohstoffe bezeichnet [146].



Eine alternative Route zur DME-Herstellung, die nicht kommerziell betrieben wird, ist die Direktsynthese. Bei der Direktsynthese erfolgt die Methanol-Herstellung und deren Dehydratisierung zu DME in einem Reaktionsschritt. Das benötigte Synthesegas wird dabei, wie bei der konventionellen Methanol-Synthese, durch die Reformierung von Erdgas erzeugt [147] [148, S. 883-890].

7.7.1 CO₂-basierte Synthese

Die CO₂-basierte Synthese von Dimethylether erfolgt durch die simultan ablaufende Hydrierung von Kohlendioxid zu Methanol (Gl. 102) und Dehydratisierung des gebildeten Methanols zu DME (Gl. 104). Zusätzlich tritt als Nebenreaktion die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion (Gl. 103) auf. Für die Reaktion werden bifunktionelle Katalysatoren eingesetzt, die sowohl die Hydrierung von Kohlendioxid als auch die Dehydratisierung von Methanol katalysieren.



Der Vorteil der kombinierten Synthese von Methanol mit direktem Umsatz zu DME besteht darin, dass der durch das thermodynamische Gleichgewicht limitierte Umsatz der CO₂-Hydrierung zu Methanol durch den Abbau des Produktes zu DME erhöht wird [149].

In Tab. 62 sind experimentelle Daten einiger Veröffentlichungen der CO₂-Hydrierung zu Dimethylether zusammengefasst. Die Autoren beschäftigen sich vorwiegend mit der Charakterisierung von Katalysatoren, wobei die Synthesen nur im Labormaßstab durchgeführt wurden. Neben der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren wurde die Synthese bei unterschiedlichen molaren H₂:CO₂-Verhältnissen am Reaktoreintritt sowie Drücken und Temperaturen durchgeführt. Neben dem bereits erwähnten Nebenprodukt

Kohlenmonoxid konnten Sun et al. [149] und Zhang et al. [150] noch geringe Mengen an Methan im Produktstrom nachweisen.

Tab. 62: Reaktionsparameter für die CO₂-Hydrierung zu DME aus verschiedenen Literaturstellen.

	Sun et al. [149]	Wang et al. [151]	Zha et al. [152]	Naik et al. [153]	Zhang et al. [150]
Temperatur, °C	200	250	266	260	250
Druck, bar	30	30	30	50	50
Katalysator	Pd/CuO-ZnO- Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ /HZSM-5 ¹	CuO-TiO ₂ - ZrO ₂ /HZSM-5 ¹	CuO-ZnO /Al ₂ O ₃	6CuO-3ZnO- Al ₂ O ₃ /HZSM-5 ¹	CuZr-Pd /HZSM-5 ¹
CO ₂ :H ₂ -Verhältnis, mol/mol	1:3,3	1:3	1:3	1:3	1:3
CO ₂ -Umsatz, mol-%	18,67	15,60	47,1	≈ 30	18,9
Selektivität, mol-%					
DME	73,56	47,5	32,4	≈ 75	51,8
CO	13,05	39,2	33,58	≈ 20	33,9
CH ₄	0,1	-	-	-	0,2
MeOH	13,29	13,0	33,98	≈ 5	14,1

¹ saure Form eines synthetischen Aluminosilicat-Zeolithen

7.7.2 Bewertung des Potentials der CO₂-basierten Synthese

In Tab. 47 sind die Reaktionsparameter der konventionellen und CO₂-basierten Dimethylether-Synthese zusammengefasst. Die Reaktionstemperatur des CO₂-basierten Prozesses liegt mit etwa 50 bis 100 °C unterhalb der des konventionellen Prozesses. Die Umsetzung von CO₂ mit H₂ findet bei zwei- bis dreifach höherem Druck statt. Zusätzlich zu dem höheren Druckniveau ergibt sich der Umstand, dass beim CO₂-basierten Prozess die Edukte gasförmig und beim konventionellen flüssig vorliegen. Dementsprechend ist für die Synthese von DME aus CO₂ mit einem deutlich höheren elektrischen Energiebedarf zu rechnen, da zum Erreichen des Betriebsdruckes Kompressoren eingesetzt werden müssen. Hingegen kann der Betriebsdruck beim konventionellen Prozess mittels Flüssigkeitspumpen erreicht werden. Auch der niedrigere Umsatz und die geringere Selektivität des CO₂-basierten Prozesses kann zu einem erhöhten Energieaufwand für die Rezyklierung und Aufbereitung des Rohproduktes führen. Dennoch hat die CO₂-basierte Synthese das Potential, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Durch die stark exotherm verlaufende Reaktion wird im Reaktor Wärme frei, die bei der Aufbereitung des Rohproduktes genutzt werden kann. Außerdem ist die Reaktion exergonisch und erreicht für eine CO₂-basierte Synthese relativ hohe Umsätze von bis zu 47 % bei einmaligem Reaktordurchlauf. Damit ist zu erwarten, dass verhältnismäßig geringe Mengen an nicht umgesetzten Edukten rezykliert werden müssen. Durch die Rezyklierung der Nebenprodukte Methanol und Kohlendioxid im Reaktor kann ein Gleichgewichtszustand dieser Komponenten erreicht und somit eine Netto-Neubildung weitgehend unterdrückt werden.

Tab. 63: Parameter der konventionellen und CO₂-basierten DME-Synthese.

	Konventionelle Synthese	CO ₂ -basierte Synthese
Synthesemethode	Dehydratisierung von Methanol	Hydrierung von CO ₂
Netto-Reaktionsgleichung	$2\text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\Delta H^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	7,39 kJ/mol	-254,57 kJ/mol
$\Delta G^\circ_{\text{R}(T=298\text{K})}$	-17,39 kJ/mol	-35,47 kJ/mol
Temperatur	250 bis 370 °C	200 bis 270 °C
Druck	15,5 bis 16,5 bar	30 bis 50 bar
Umsatz	Methanol >80 %	CO ₂ bis zu 47 %
Selektivität	≈ 100 %	bis zu 75 %

Auch der hohe spezifische Kohlendioxid-Einsatz als Rohstoff mit theoretisch 1,91 kg pro Kilogramm Dimethylether weist auf ein deutliches Potential hin, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Dieser hohe spezifische CO₂-Rohstoffbedarf ergibt sich entsprechend Gl. 104 durch Wasserbildung aus den Sauerstoffatomen des CO₂-Moleküls und dem Wasserstoff. Da die Synthese von DME mittels Kohlendioxid und Wasserstoff ein recht hohes Potential aufweist CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen, werden im Folgenden beide Prozesse genauer betrachtet. Dazu werden Untersuchungen bezüglich des Energiebedarfs und der energiebezogenen CO₂-Emissionen durchgeführt.

7.7.3 Simulation des konventionellen Prozesses

Durch die fehlenden Daten bezüglich des Energie- und Rohstoffbedarfs eines konventionell betriebenen DME-Prozesses, erfolgt an dieser Stelle eine Simulation des Prozesses in Aspen Plus. Das Prozessfließbild mit Simulationsergebnissen für Drücke, Temperaturen und Energiebedarfe für die Produktion von einem Kilogramm Dimethylether ist in Abb. 53 dargestellt. Der prinzipielle Aufbau des Prozesses sowie grundlegende Prozessparameter, die in Tab. 64 aufgeführt sind, wurden von Turton et al. [81, S. Anhang B 134] übernommen. Es erfolgt an dieser Stelle die Simulation des Prozesses ohne weitere Variationen von Betriebsparametern oder baulichen Optimierungen. Als thermodynamisches Modell für die Prozesssimulation wurde für die Bereiche, in denen der Druck über 10 bar liegt, das SR-Polar-Modell und für die Bereiche, in denen der Druck weniger als 10 bar beträgt, das NRTL-Modell zugrunde gelegt. Genauere Informationen zu den Modellen und deren Auswahl sind in Anhang 12.7.1 zu finden. Der flüssige Rohstoff Methanol erreicht den Prozess (Abb. 53) bei 1 bar und 25 °C und wird durch die Pumpe *P-1001* auf einen Druck von 15,5 bar gebracht. Anschließend wird er über den Verdampfer *E-1001* vollständig in den gasförmigen Zustand überführt. Über den Wärmetauscher *E-1002* wird ein Teil der Wärme aus dem Produktstrom 5 des Reaktors an das gasförmige Methanol übertragen. Der Wärmetauscher *E-1002* ist so ausgelegt, dass die übertragene Wärmemenge das Methanol soweit aufheizt, dass die Austrittstemperatur des adiabatisch betriebenen Reaktors *R-1001* den gewünschten Wert von 370 °C erreicht.

Tab. 64: Reaktionsparameter des konventionellen DME-Prozesses aus [81, S. Anhang B 134].

Druck	
<i>R-1001</i>	15,5 bar
<i>T-1001</i>	10 bar
<i>T-1002</i>	7,5 bar
Temperatur	
<i>Strom 5</i> nach <i>Kühler E-1003</i>	100 °C
<i>R-1001</i> , adiabatisch betrieben, Austrittstemperatur	≈ 370 °C
Produkt	
DME-Reinheit	99,5 Gew.-%

Das Rohprodukt des Reaktors, bestehend aus nicht umgesetztem Methanol, Wasser und dem Produkt Dimethylether, verlässt über *Strom 5* den Reaktor. Nachdem das Rohprodukt einen Teil der Wärme über den Wärmetauscher *E-1002* zum Vorheizen des Methanols abgibt, wird dieses über den Wärmetauscher *E-1003* mittels Kühlwasser auf 100 °C abgekühlt. Anschließend wird das Produktgemisch über das Ventil *V-1001* auf einen Druck von 10 bar entspannt und liegt darauf in nahezu vollständig flüssiger Form vor. Die Abtrennung des Dimethylether vom Wasser und nicht umgesetztem Methanol findet in der Rektifikationskolonne *T-1001* statt. Dimethylether verlässt den Kopf der Kolonne mit einer Reinheit von 99,5 Gew.-% und liegt nach dem Durchlauf durch den wassergekühlten Wärmetauscher *E-1006* bei einer Temperatur von 25°C und 10 bar in flüssiger Form vor. Methanol und Wasser verlassen die Rektifikationskolonne *T-1001* am Sumpf und werden über das Ventil *V-1002* auf einen Druck von 7,5 bar entspannt. Zur Rückgewinnung des Rohstoffes Methanol wird dieses in der Rektifikationskolonne *T-1002* vom Wasser getrennt und über die Pumpe *P-1002* wieder auf den Reaktionsdruck von 15,5 bar angehoben. Über *Strom 16* wird das zurückgewonnene Methanol wieder mit frischem Methanol aus *Strom 1* vermischt. In Tab. 65 sind für einige ausgewählte Ströme aus Abb. 53 die spezifische Masse und Mole, die für die Herstellung von einem Kilogramm Dimethylether benötigt werden sowie deren molare Zusammensetzung angegeben.

Tab. 65: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 53 zur Herstellung von 1,0 kg_{DME} sowie deren molare Zusammensetzung.

Strom	4	5	10	14	15
Massenstrom, kg/kg _{DME}	1,67	1,67	1,0	0,39	0,27
Molenstrom, kmol/kg _{DME}	0,052	0,052	0,022	0,022	0,0087
Molenbruch der Komponenten					
DME	0,00206	0,41609	0,99287	$1,95 \cdot 10^{-22}$	0,96948
MEOH	0,99488	0,166834	0,00712	0,00411	0,01820
H ₂ O	0,00304	0,417072	$2,17 \cdot 10^{-7}$	0,99588	0,01235

Konventioneller DME-Prozess

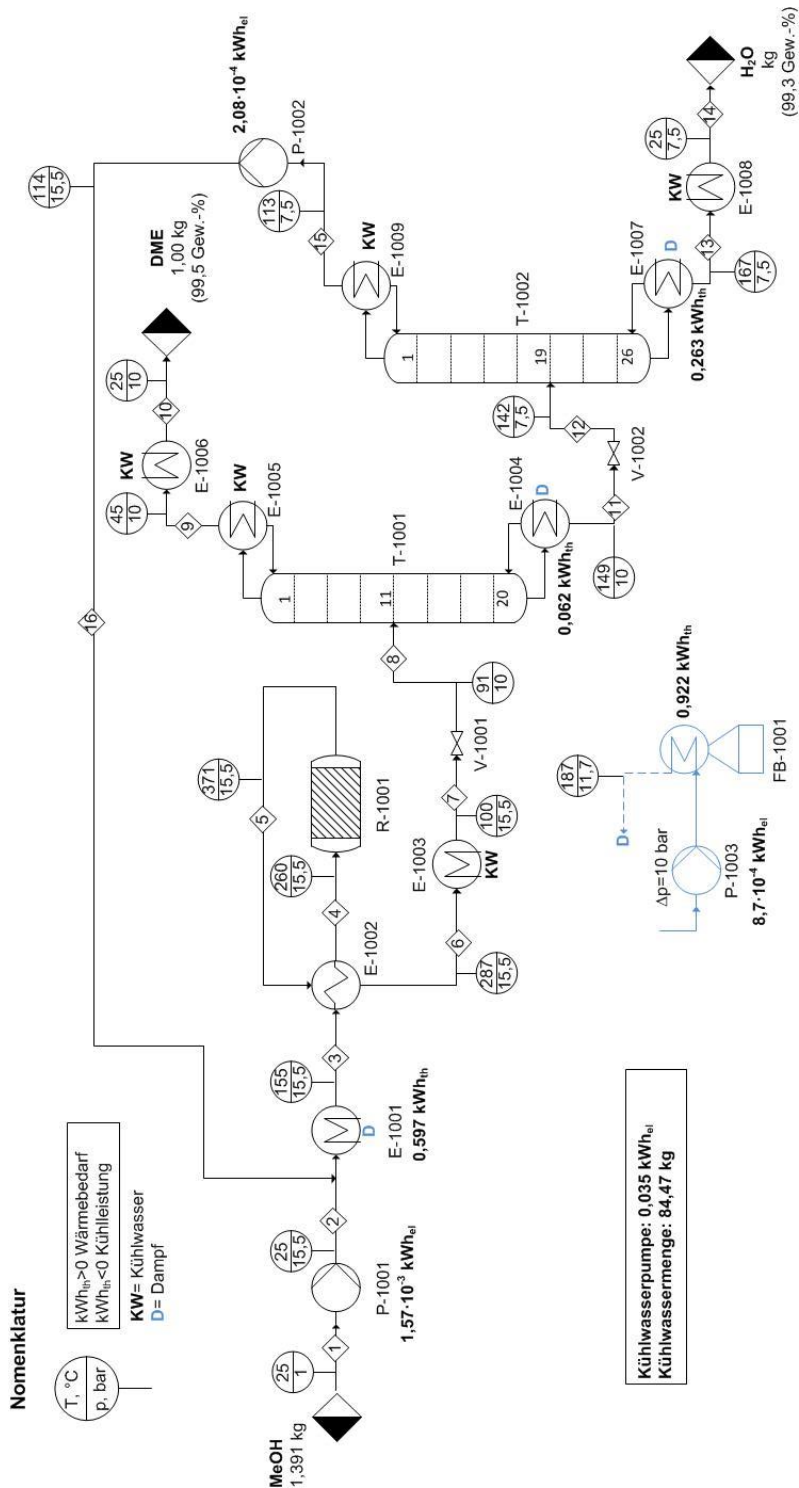


Abb. 53: Konventioneller DME-Prozess mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus.

Die Bereitstellung der thermischen Energie für den Methanol Verdampfer *E-1002* sowie für die Kesselverdampfer *E-1004* und *E-1007* der Rektifikationskolonnen wird analog zu den in dieser Arbeit bereits behandelten Prozessen, mittels Dampf erfolgen. Der erdgasbefeuerte Dampferzeuger *FB-1001* liefert dazu Sattedampf bei 11,7 bar und einer Temperatur von 187 °C, die 20 °C über dem höchsten Temperaturniveau des Prozesses liegt.

7.7.4 Energiebedarf und CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses

Die Simulationsergebnisse aus Aspen Plus für den Rohstoff- und Energiebedarf der konventionellen Dimethylether-Synthese sind in Tab. 66 zusammengefasst. Der Prozess hat einen Rohstoffbedarf von 1,391 Kilogramm Methanol, einen thermischen Energiebedarf von 0,922 kWh_{th} und einen elektrischen Energiebedarf von 0,0376 kWh_{el} pro Kilogramm an produziertem Dimethylether. Den Großteil der zugeführten thermischen Energie mit 64,75 % des Gesamtbedarfs benötigt der Verdampfer *E-1001*, in den das Methanol vollständig vor der Reaktion in die Gasphase überführt wird. Den niedrigsten thermischen Energiebedarf mit 6,7% des Gesamtbedarfs weist der Kesselverdampfer *E-1004* der Rektifikationskolonne *T-1001* zur Abtrennung des Dimethylethers von Wasser und Methanol auf. Der niedrige Wert ergibt sich aus der hohen Flüchtigkeit des DME relativ zum Methanol und Wasser. Der elektrische Energiebedarf des Prozesses fällt insgesamt niedrig aus, da dieser nur für den Betrieb von Flüssigkeitspumpen benötigt wird. Über 93 % des gesamten elektrischen Energiebedarfs werden für den Betrieb der Kühlwasserpumpe benötigt, die 84,47 kg Kühlwasser pro Kilogramm produziertem DME bereitstellen muss.

Tab. 66: Ergebnisse der Prozesssimulation für den Energie- und Rohstoffbedarf des konventionellen Dimethylether-Prozesses sowie deren Aufschlüsselung nach Verbrauchern.

Rohstoffbedarf, kg/kg _{DME}	
Methanol	1,391
Umsatz und Produktreinheit	
DME-Reinheit, Gew.-%	99,5
MeOH-Umsatz, Mol.-%	83,23
thermischer Energiebedarf, kWh _{th} /kg _{DME}	
<i>E-1001</i>	0,597
<i>E-1004</i>	0,062
<i>E-1007</i>	0,263
	Summe: 0,922
elektrischer Energiebedarf, kWh _{el} /kg _{DME}	
<i>P-1001</i>	0,00157
<i>P-1002</i>	0,000208
<i>P-1003</i>	0,00087
Kühlwasserpumpe	0,035
	Summe: 0,0376

Mittels der Daten aus Tab. 66 liegen die spezifischen CO₂-Emissionen der konventionellen DME-Herstellung nach dem hier beschriebenen Verfahren bei einem Wert von 948 g Kohlendioxid pro produzierten Kilogramm Dimethylether. Wie in Tab. 67 dargestellt ist, wird bei der Berechnung der Emissionen davon ausgegangen, dass der elektrische Energiebedarf durch den deutschen Strommix gedeckt wird, der Rohstoff Methanol aus dem Lurgi-MegaMethanol-Prozess stammt (siehe Kapitel 7.5.4) und die Emissionen der Wärmebereitstellung über Gl. 33 (siehe Kapitel 4.1.3) ermittelt werden.

Tab. 67: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO₂-Emissionen des konventionellen Dimethylether-Prozesses.

	Verbrauch pro kg _{DME}	Spez. CO ₂ -Emission	Emissionen g _{CO2} /kg _{DME}
MEOH	1,391 kg	511 g/kg _{MEOH} , aus Megamethanol-Prozess (Kapitel 7.5.4)	710,8
Wärme	0,922 kWh _{th}	berechnet nach Gl. 33, inklusive Erdgasvorkette	214,8
Strom	0,0376 kWh _{el}	Deutscher-Strommix: 606 g/kWh (Kapitel 4.1.1)	22,8
			Summe: 948

7.7.5 Entwurf und Simulation des CO₂-basierten Dimethylether-Prozesses

Zur Ermittlung der CO₂-Bilanz der CO₂-basierten Dimethylether-Synthese wurde im Rahmen dieser Arbeit eine mögliche Prozessführung entwickelt und zur Bestimmung des Energiebedarfs in Aspen Plus simuliert. Als thermodynamisches Modell wurde das Peng-Robinson Equation of State with Wong-Sandler Mixing Rules (PRWS) (siehe Anhang 12.7.1) verwendet. Die für dieses Modell benötigten Binären Parameter, die die Wechselwirkungen zwischen DME, Wasser, Methanol und CO₂ berücksichtigen, wurden durch Datenregression von Literaturdaten (siehe Anhang 12.7.2) ermittelt. Wie Tab. 62 zeigt, wurde in der Literatur die Reaktion bei verschiedenen Drücken und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen durchgeführt. Als Basisfall für die Auslegung und Simulation der Umsetzung von Wasserstoff und Kohlendioxid zu Methanol wird an dieser Stelle ein Reaktionsdruck von 50 bar, eine Reaktortemperatur von 200 °C sowie ein molares H₂:CO₂-Verhältnis von 3,0 betrachtet. Das Verfahrensbild des Prozessentwurfs mit Simulationsergebnissen für Drücke, Temperaturen und Energiebedarfe für die Produktion von einem Kilogramm Dimethylether ist in Abb. 54 dargestellt.

Der Wasserstoff, der für den hier betrachteten Fall aus der alkalischen Elektrolyse stammt (siehe Kapitel 4.2.2), erreicht die Prozessanlage mit einem Druck von 30 bar und wird über den Verdichter C-1001 auf 50 bar komprimiert. Das als Rohstoff verwendete CO₂, abgetrennt durch chemische Wäsche aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerksprozessen (siehe 4.2.3.1), liegt bei 1 bar vor und wird ebenfalls auf 50 bar komprimiert.

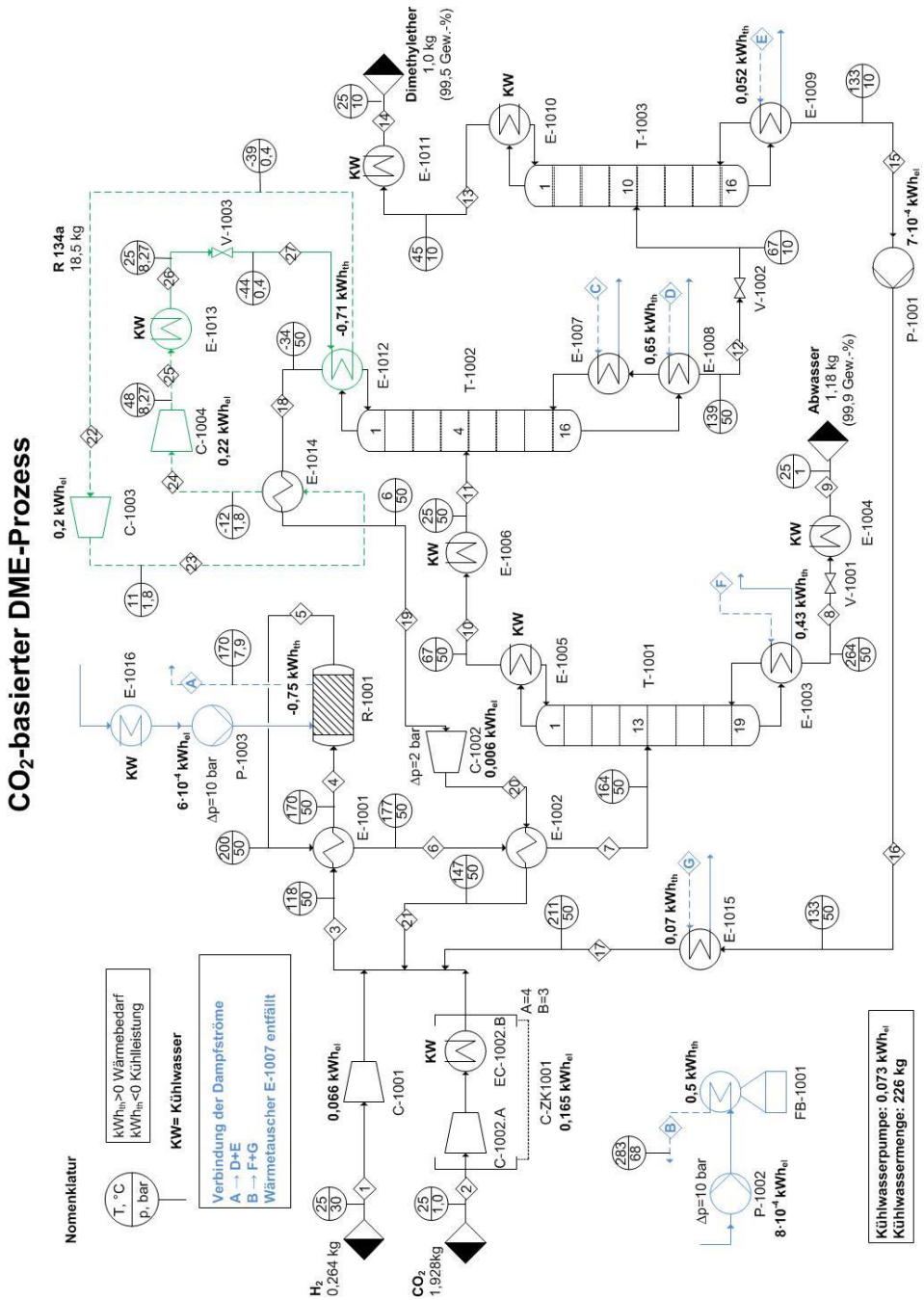


Abb. 54: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO₂-basierte Dimethylether-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 50 bar, einer Reaktionstemperatur von 200 °C und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen von 3 am Reaktoreintritt.

Die Kompression erfolgt über einen 4-stufigen Verdichter mit Zwischenstufenkühlung C-ZK1001 und wird anschließend mit dem Wasserstoff und den rezyklierten *Strömen* 21 und 17 in *Strom* 3 vermischt. *Strom* 21 besteht hauptsächlich aus den nicht umgesetzten Edukten CO₂ und H₂ sowie dem Nebenprodukt CO und *Strom* 17 aus dem Nebenprodukt Methanol (siehe Tab. 68). Die Zugabe an Rohstoffen und die Menge an rezyklierten Edukten sind so eingestellt, dass in *Strom* 3 ein molares H₂:CO₂-Verhältnis von 3,0 erreicht wird. Das gasförmige Reaktionsgemisch aus *Strom* 3 wird über den Wärmetauscher E-1001 auf 170 °C vorgewärmt und in den Reaktor R-1001 geleitet. Im Reaktor finden unter isothermen Bedingungen bei 200 °C die Hydrierung von CO₂ zu Methanol, die Dehydratisierung des Methanols zu Dimethylether sowie die umgekehrte Wassergas-Shift-Reaktion gemäß Gl. 102 bis Gl. 104 simultan statt. Die Bildung von Methan als weiteres Nebenprodukt der Reaktion wird bei der Auslegung und Simulation des Prozesses nicht mit berücksichtigt. Dies kann dadurch gerechtfertigt werden, dass, wie in Tab. 62 dargestellt ist, die Bildung von Methan nur von zwei Autoren berichtet wurde und zudem nur in sehr geringen Mengen im Vergleich zu den übrigen Nebenprodukten Methanol und Kohlenmonoxid auftritt. Unter den gegebenen Reaktionsbedingungen bei 200 °C und 50 bar werden im Reaktor 49,6 % des Kohlendioxids in Dimethylether umgewandelt. Durch die kontinuierliche Rückführung der Nebenprodukte CO und MeOH, die in den später folgenden Aufbereitungsschritten vom Produkt abgetrennt werden, entsteht ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand im Reaktor, der die Neubildung der Nebenprodukte weitestgehend unterdrückt. Daher erreicht die Umsetzung von Kohlendioxid zu Dimethylether eine Selektivität von 99,4 %. Das Rohprodukt verlässt den Reaktor R-1001 über *Strom* 5 und wird über den Wärmetauscher E-1001 geleitet, in den ein Teil der Wärme zum Vorwärmen des Reaktionsgemisches in *Strom* 4 übertragen wird. Im Rohprodukt *Strom* 5 beträgt der molare Anteil von Dimethylether, wie in Tab. 68 dargestellt ist, nur etwa 8,8 %.

Tab. 68: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 54 zur Herstellung von 1 kg DME sowie deren molare Zusammensetzung.

Strom	3	5	9	10	12	14	15 (17) ¹	18 (21) ¹
Masse, kg/kg _{DME}	4,80	4,80	1,18	3,61	1,27	1,00	0,260	2,348
Mol, kmol/kg _{DME}	0,364	0,276	0,065	0,211	0,030	0,021	0,008	0,180
Zustand ²	g	g	f	g	f	f	f	g
Molenbruch der Komponenten								
H ₂ O	5,5 · 10 ⁻⁴	0,237	0,998	9,4 · 10 ⁻⁴	6,6 · 10 ⁻³	4,5 · 10 ⁻⁶	0,024	9,2 · 10 ⁻¹⁰
MeOH	0,021	0,029	1,7 · 10 ⁻³	0,038	0,264	5,5 · 10 ⁻³	0,962	1,08 · 10 ⁻⁶
CO ₂	0,242	0,160	1,2 · 10 ⁻¹⁰	0,211	8,5 · 10 ⁻⁴	1,1 · 10 ⁻³	9,7 · 10 ⁻¹²	0,245
H ₂	0,727	0,482	9,9 · 10 ⁻¹⁰	0,632	1,0 · 10 ⁻⁵	1,4 · 10 ⁻⁵	1,8 · 10 ⁻¹⁷	0,738
CO	1,2 · 10 ⁻³	1,6 · 10 ⁻³	7,4 · 10 ⁻¹³	2,0 · 10 ⁻³	4,0 · 10 ⁻⁸	5,5 · 10 ⁻⁸	1,39 · 10 ⁻¹⁹	2,4 · 10 ⁻³
DME	7,1 · 10 ⁻³	0,088	1,2 · 10 ⁻⁹	0,116	0,728	0,993	0,013	0,014

¹ Ströme mit gleicher Zusammensetzung, hier aufgeführt aufgrund der Beschreibung im Text.

² Aggregatzustand, g= gasförmig; f= flüssig

Um Dimethylether mit einer Reinheit von 99,5 Gew.-% aus dem Rohprodukt zu erhalten, erfolgt eine dreistufige Aufbereitung des Produktes über Rektifikationen. In der ersten Rektifikationskolonne *T-1001* wird das bei der Reaktion entstandene Wasser von den übrigen Komponenten MeOH, CO, CO₂, H₂ und dem Produkt DME bei einem Kolonnendruck von 50 bar getrennt. Während das Wasser über den Sumpf der Kolonne aus dem Prozess ausgeschleust wird, werden die übrigen Komponenten und das Produkt DME über den Kopf der Kolonne zum nächsten Aufbereitungsschritt geleitet. In der zweiten Rektifikationskolonne *T-1002* wird Methanol und Dimethylether von den Edukten CO₂ und H₂ sowie dem Nebenprodukt CO bei einem Kolonnendruck von 50 bar getrennt.

Trotz des hohen Absolutdruckes innerhalb der Kolonne muss die Temperatur am Kopf bis auf -34 °C abgesenkt werden, um den Großteil an Dimethylether, der unter Normalbedingungen einen Siedepunkt von -23°C besitzt, von den übrigen Komponenten durch Kondensation zu trennen. Durch die niedrige Kopftemperatur und den hohen Druck wird der DME-Partialdruck von anfänglich 5,8 bar am Kolonneneintritt auf 0,7 bar am Kolonnenkopf reduziert. Die Kühlung des Kondensators *E-1012* am Kolonnenkopf erfolgt über eine Kompressionskältemaschine, die in Abb. 54 grün gekennzeichnet ist. Die genaue Auslegung von Kompressionskältemaschinen ist in Anhang 12.6 beschrieben und wird an dieser Stelle nicht weiter erläutert. Durch den Betrieb der ersten beiden Rektifikationskolonnen bei gleichem Druck, wie er im Reaktor herrscht, ergeben sich zwei entscheidende Vorteile für den Prozess. Ein Vorteil besteht darin, dass die gasförmigen nicht vollständig umgesetzten Edukte H₂ und CO₂ sowie das Nebenprodukt CO nach der Abtrennung in der zweiten Kolonne nicht erneut energieintensiv auf den Reaktionsdruck komprimiert werden müssen. Als weiterer Vorteil führt ein hoher Absolutdruck in der zweiten Kolonne dazu, dass die Temperatur für die Abtrennung des Dimethylethers nicht bei noch deutlich niedrigeren Temperaturen stattfindet und somit den Energiebedarf der Kompressionskältemaschinen erhöht.

Die niedrige Temperatur von *Strom 18*, der den Kopf der Kolonne *T-1002* verlässt, wird dazu genutzt, um über den Wärmetauscher *E-1014* den Verdichter der Kompressionskältemaschinen zu kühlen. Anschließend wird der Strom über den Verdichter *C-1002* zur Kompensierung des Druckverlustes komprimiert, über den Wärmetauscher *E-1002* auf 122°C erwärmt und mit frischem CO₂ und H₂ erneut in den Reaktor *R-1001* geleitet. Am Sumpf der Kolonne *T-1002* wird das Dimethylether-Methanol-Gemisch über *Strom 8* abgeführt, über das Ventil *V-1001* auf einen Druck von 10 bar entspannt und in die dritte Rektifikationskolonne *T-1003* eingeleitet. Der Druck, bei dem die Kolonne betrieben wird, wurde analog zum konventionellen Prozess (siehe Kapitel 7.7.3) gewählt, um ebenfalls flüssigen Dimethylether bei 10 bar zu erhalten. Am Kopf der Kolonne *T-1003* wird Dimethylether mit einer Reinheit von 99,5 Gew.-% gewonnen. Das Sumpfprodukt Methanol wird vor dessen Rezyklierung in den Reaktor über Pumpe *P-1001* wieder auf den Reaktionsdruck gebracht und anschließend durch den Verdampfer *E-1015* in die Gasphase überführt.

Wärmenutzung und Bereitstellung

Für das beschriebene Verfahren wird davon ausgegangen, dass innerhalb des Reaktors *R-1001* Rohrbündel verlaufen, in denen zur Kühlung des Reaktors Wasser über die Pumpe *P-1003* bei 7,9 bar eingeleitet wird und verdampft. Der daraus resultierende Sattdampf bei 170 °C wird genutzt, um den Wärmebedarf des Kesselverdampfers *E-1008* und *E-1009* bei einem jeweiligen Temperaturniveau von 139 und 133 °C zu decken (siehe Abb. 54). Obwohl die vom Reaktor abgegebene Wärme mit 0,75 kWh_{th}/kg_{DME} den Energiebedarf der Kesselverdampfer *E-1008* und *E-1009* um 0,048 kWh_{th}/kg_{DME} überschreitet, kann der übrige Dampf nicht für die weiteren Verdampfer *E-1003* und *E-1015* genutzt werden, da diese auf einem höheren Temperaturniveau als der erzeugte Dampf betrieben werden. Daher muss der überschüssige Dampf, der im Reaktor erzeugt wird, durch den Wärmetauscher *E-1014* mittels Kühlwasser kondensiert werden. Der Wärmebedarf der Verdampfer *E-1003* und *E-1015* wird durch den gasbefeuchten Dampferzeuger *FB-1001* bereitgestellt. Dieser stellt Sattdampf bei einem Druck von 66 bar und dementsprechend einer Temperatur von 283 °C bereit. Die Temperatur des Dampfes liegt damit 20 °C oberhalb der benötigten Temperatur des Verdampfers *E-1003* und 72 °C über der Temperatur des Verdampfers *E-1015*.

Energie- und Rohstoffbedarf des Basisfalls

In Tab. 69 ist der Energie- und Rohstoffbedarf des Basisfalls aus Abb. 54 für die Herstellung von einem Kilogramm Methanol zusammengefasst. Durch die Nutzung der Abwärme des Reaktors zur Dampferzeugung werden 58,4 % des thermischen Energiebedarfs der Rohproduktaufbereitung durch die exotherme Reaktion bereitgestellt. Daher benötigt der Prozess lediglich eine externe Zufuhr an Wärme von 0,05 kWh_{th}, die über den gasbefeuchten Dampferzeuger geliefert wird. Der elektrische Energiebedarf des Prozesses entfällt zu 31,6 % auf die Kompression der Rohstoffe Wasserstoff und Kohlendioxid und zu 57,4 % auf die Kompression des Kältemittels innerhalb der Kältemaschine.

Tab. 69: Simulationsergebnisse des Basisfalls des CO₂-basierten DME-Prozesses. Basisfall: Reaktordruck = 50 bar, Reaktionstemperatur = 200 °C, molares H₂:CO₂-Verhältnis = 3.

Energiebedarf	Angaben pro kg MeOH
thermisch	0,5 kWh _{th}
elektrisch	0,731 kWh _{el}
Rohstoffbedarf	
CO ₂	1,928 kg
H ₂	0,264 kg
Reinheit des Produktes	
Produkt	99,5 Gew.-%

7.7.6 Parametervariation des CO₂-basierten Prozesses

Die CO₂-basierte Synthese von Dimethylether wird in der Literatur, wie in Tab. 62 in Kapitel 7.7.1 zusammengefasst ist, bei unterschiedlichen Drücken, Temperaturen und molaren H₂:CO₂-Verhältnissen des Reaktionsgemisches durchgeführt. Im Folgenden wird der Einfluss der Reaktionsparameter auf den Energiebedarf des Prozesses untersucht. Dazu wurden, neben dem Basisfall aus dem vorherigen Kapitel 7.7.6, fünf weitere Simulationen mit unterschiedlichen Reaktionsparametern, die in Tab. 70 zusammengefasst sind, durchgeführt. Der Grundaufbau des Prozesses ist für alle der sechs betrachteten Fälle identisch. Unterschiede bestehen lediglich in der Weise, wie die Wärme für die Aufbereitungsschritte des Rohproduktes bereitgestellt wird. Der Dampf wird im unterschiedlichem Ausmaß durch den Reaktor *R-1001* oder den gasbefeuchten Dampferzeuger *FB-1001* hergestellt und je nach Fall an einen anderen der Verdampfer *E-1003*, *E-1008*, *E-1009* oder *E-1015* geleitet. Die genaue Verbindung der Dampfströme für die einzelnen betrachteten Fälle ist in Tab. 70 beschrieben. Die Fälle 1 bis 3 beziehen sich auf Abb. 54 und die Fälle 4 bis 6 auf Abb. 55.

Die Abweichungen innerhalb der Dampfbereitstellung sind eine direkte Folge der gewählten Reaktionsparameter. Einerseits führen ein höherer Druck und eine niedrigere Temperatur im Reaktor zu einem höheren CO₂-Umsatz zu DME. Durch den höheren Umsatz muss eine geringere Menge an Edukten in den Reaktor eingeleitet werden, die einen Teil der Wärme der Reaktion aufnehmen, um die entsprechende Temperatur innerhalb des Reaktors zu erreichen. Bei einem höheren Umsatz kann mehr Wärme für die Dampferzeugung genutzt werden. Hinzu kommt, dass durch den höheren Umsatz die Menge an nicht umgesetzten Edukten im Rohprodukt und somit auch der Energiebedarf für die Aufbereitungsschritte sinkt. Andererseits werden, wie in Kapitel 7.5.5 beschrieben, die ersten beiden Rektifikationskolonnen *T-1002* und *T-1002* zur Aufbereitung des Rohproduktes bei gleichem Druck, wie er im Reaktor vorliegt, betrieben.

Tab. 70: Parameter der untersuchten Fälle, mit Fall 1 als Basisfall aus Kapitel 7.7.5.

Fall	1	2	3	4	5	6
Reaktordruck, bar	50	50	50	30	30	30
Reaktortemperatur, °C	200	250	200	200	250	200
H ₂ :CO ₂ -Verhältnis	3	3	4	3	3	4
Bezug auf:	Abb. 54			Abb. 55		
Verbindung der Dampfströme	A→D+E B→F+G	A→D B→C+E+F+G	A→D+E B→F+G	A→D+E A1→F+G	A→D+E A1→F B→G	A→D+E A1→F+G
CO ₂ -Umsatz, %	49,6	31,7	60,0	37,7	22,1	46,08
Selektivität, %	99,4	99,2	99,5	99,3	98,9	99,4

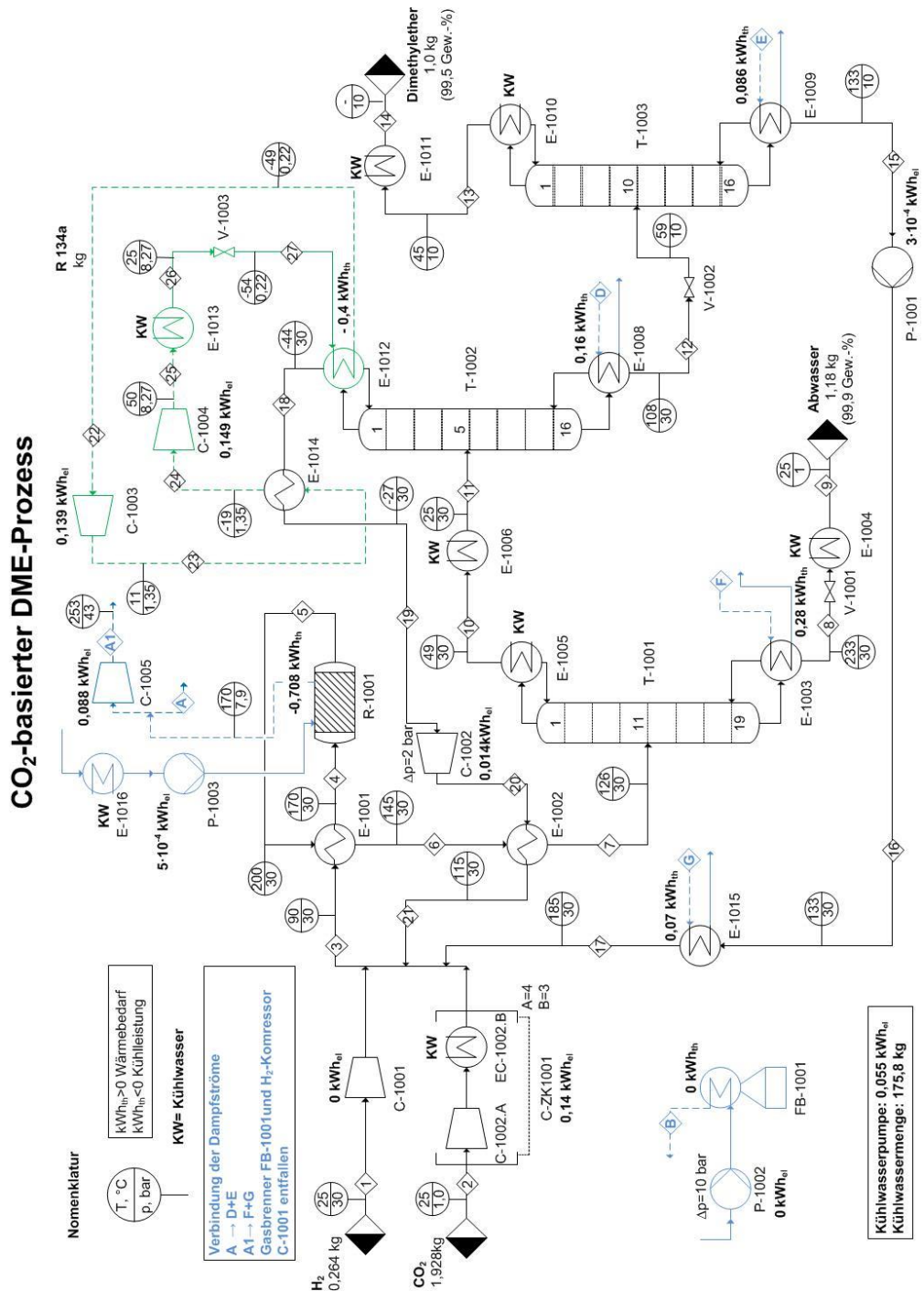


Abb. 55: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO₂-basierte Dimethylether-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 30 bar, einer Reaktionstemperatur von 200 °C und einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 3 am Reaktoreintritt.

Für die Fälle 4 bis 6 (siehe Tab. 70) findet die Reaktion und somit die Aufbereitung bei 30 bar statt. Durch den niedrigeren Druck bei der Aufbereitung müssen die Verdampfer der Rektifikationskolonnen *T-1002* und *T-1002* weniger Wärme bereitstellen, sodass für den Fall 4 und 6 die abgeführte Wärme des Reaktors ausreicht, um den thermischen Energiebedarf des Prozesses komplett zu decken (siehe Abb. 56). Dazu ist eine weitere Modifikation der Dampfbereitstellung nötig. Wie in Abb. 55 für den Fall 4 der Parametervariation gezeigt ist, wird bei den Fällen 4 bis 6 ein Teil des Dampfes, der über die Abwärme des Reaktors erzeugt wird, über den Verdichter *C-1005* auf einen höheren Druck von 43 bar komprimiert. Dies ist nötig, damit das Temperaturniveau des Dampfes oberhalb des Niveaus der Verdampfer *E-1003* und *E-1015* liegt. Eine ganz andere Modifikation der Dampfbereitstellung ist speziell für den Fall 2 aus Tab. 70 erforderlich. Da bereits der Energiebedarf des Kesselverdampfers *E-1008* (siehe Abb. 54) höher ist als die im Reaktor freigesetzte Wärme, ist für den Betrieb der Kolonne *T-1002* ein zusätzlicher Kesselverdampfer *E-1007* nötig, der mit Dampf aus dem erdgasbefeuchten Dampferzeuger *FB-1001* versorgt wird.

In Abb. 56 ist der elektrische und thermische Energiebedarf pro produziertem Kilogramm Dimethylether in die einzelnen Verbraucher, für die unterschiedlichen Fälle der Parametervariation aus Tab. 70, aufgeschlüsselt. In den Fällen 1 bis 3, bei denen sowohl die Reaktion im Reaktor als auch die Aufbereitung des Rohproduktes bei 50 bar erfolgt, reicht der erzeugte Dampf über den Reaktor nicht aus, um den gesamten thermischen Energiebedarf des Prozesses zu decken. Daher muss über den erdgasbefeuchten Dampferzeuger *FB-1001* eine zusätzliche Wärme von 0,5 bis 0,54 kWh_{th}/kg_{DME} bereitgestellt werden.

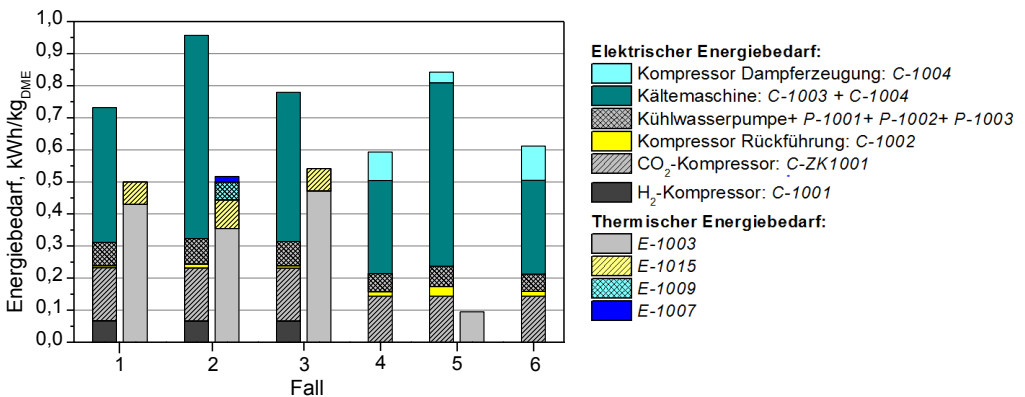


Abb. 56: Elektrischer und thermischer Energiebedarf aufgeschlüsselt in die einzelnen Verbraucher für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.

Wie bereits zuvor beschrieben, benötigen Fall 4 und 6 keine zusätzliche Zufuhr an thermischer Energie über den gasbefeuchten Dampferzeuger *FB-1001*. Durch die Reduzierung des Betriebsdruckes der Kolonnen *T-1001* und *T-1002* auf 30 bar wird der Energiebedarf der Verdampfer der Kolonnen soweit reduziert, dass der über den Reaktor

erzeugte Dampf ausreicht, um den Energiebedarf vollständig zu decken. Für Fall 5 gilt dies jedoch nicht. Trotz einer deutlichen Reduzierung des Wärmebedarfs der Rohproduktaufbereitung im Vergleich zu den Fällen 1 bis 3 reicht die freigesetzte Wärme des Reaktors nicht, um den Prozess ausreichend mit Wärme zu versorgen. Dies ist auf die Verringerung des Umsatzes durch die erhöhte Reaktionstemperatur zurückzuführen. Während im Fall 4 und 6 der CO₂-Umsatz 37,7 und 46,08 % beträgt, sinkt dieser im Fall 5 auf 22,1 %. Der niedrigere Umsatz führt zu einer geringeren Dampferzeugung des Reaktors und einem erhöhten Energiebedarf der Rohproduktaufbereitung.

Der elektrische Energiebedarf des Prozesses wird für alle betrachteten Fälle durch die Kälteerzeugung mittels der Kompressionskältemaschine dominiert (siehe Abb. 56). Der Strombedarf für die Kälteerzeugung steht in erster Linie in direkter Verbindung mit dem Umsatz im Reaktor. Bei einem hohen Umsatz ist der Anteil an nicht umgesetzten Edukten, die am Kopf der Kolonne *T-1002* heruntergekühlt werden müssen, geringer. Es reduziert sich die Wärmemenge, die über den Wärmetauscher *E-1012* abgeführt wird. Dementsprechend benötigt die Kältekompressionsmaschine weniger Kühlmittel für die Abfuhr der Wärme und der Strombedarf der Kompressoren *C-1003* und *C-1004* sinkt. Dieser Effekt kann beim direkten Vergleich der Umsätze für die verschiedenen Fälle (Tab. 70) mit dem für den Fall entsprechenden Strombedarf für die Kältemaschine (Abb. 56) bestätigt werden. Es wird auch deutlich, dass für die Fälle 4 und 6 der Strombedarf für die Kälteerzeugung, trotz der höchsten Umsätze, nicht am geringsten ausfällt. Durch den höheren Wasserstoffanteil im Reaktionsgemisch steigt zwar der CO₂-Umsatz zu Dimethylether, jedoch steigt auch die Menge an nicht umgesetztem Wasserstoff an, der den Effekt der reduzierten zu kühlenden Gasmenge im Wärmetauscher *E-1012* wieder teilweise kompensiert.

7.7.7 Energiebedarf und CO₂-Emissionen des CO₂-basierten Prozesses

Zur Bestimmung der CO₂-Emissionen, die bei der Produktion von einem Kilogramm Dimethylether freigesetzt werden, müssen die spezifischen Emissionen der Kohlendioxid-, Wasserstoff-, Strom- und Wärmebereitstellung, die in Tab. 71 zusammengestellt sind, berücksichtigt werden.

Tab. 71: Spezifische CO₂-Emissionen der Energie- und Rohstoffbereitstellung.

	Spezifische Emission	Beschreibung
Kohlendioxid	179,5 kg _{CO2e} /kg _{CO2a}	Post-Combustion Route - chemische Wäsche (Kapitel 4.2.3.1)
Wasserstoff	0,0 g _{CO2} /kg _{H2}	Alkalische Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien (Kapitel 4.2.2)
	8958 g _{CO2} /kg _{H2}	Erdgasreformierung (Kapitel 4.2.1)
Strom	606 g _{CO2} /kWh _{el}	Deutscher-Strommix (Kapitel 4.1.1)
Wärme	berechnet nach Gl. 33	Verbrennung inklusive Vorkette des Erdgases (Kapitel 4.1.3)

In Abb. 57 (A) sind die spezifischen CO₂-Emissionen für die Fälle 1 bis 6 der Parametervariation aufgeführt. Die dargestellten Emissionen gelten für das Szenario, dass der Wasserstoff durch Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, emissionsfrei (siehe Kapitel 4.2.2) bereitgestellt wird. Die CO₂-Emissionen für die Wärmebereitstellung mittels Erdgas, sofern vorhanden, tragen nur einen kleinen Anteil an den Gesamtemissionen bei. Dies liegt einerseits an den geringen spezifischen Emissionen der Erdgasverbrennung und den geringen benötigten Wärmemengen, die dem Prozess über Erdgasverbrennung zugeführt werden müssen. Ein deutlich höherer Anteil an den Gesamtemissionen stammt aus der CO₂-Bereitstellung, die je nach betrachtetem Fall ein Drittel bis die Hälfte der Gesamtemissionen ausmacht. Dies liegt hauptsächlich an der hohen Menge von 1,928 kg Kohlendioxid, die pro produziertem Kilogramm Dimethylether als Rohstoff eingesetzt wird. In Abb. 57 (B) sind die CO₂-Emissionen nach Abzug des als Rohstoff verwendeten CO₂ dargestellt. Die CO₂-basierte Dimethylether-Synthese führt abhängig von den Betriebsparametern zu einer Netto-CO₂-Reduktion zwischen 878 und 1220 g_{CO2}/kg_{DME}.

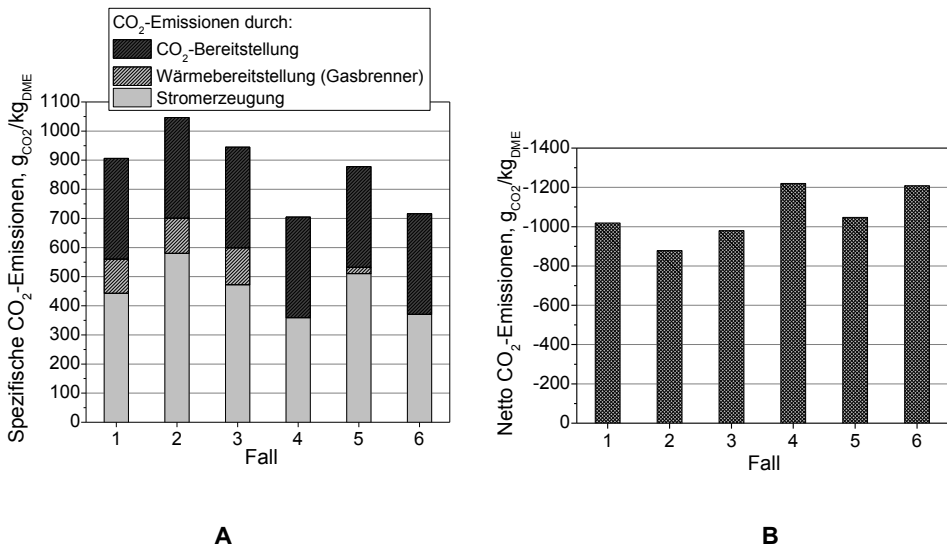


Abb. 57: CO₂-Emissionen (A) sowie die Netto-CO₂-Emissionen (B) pro kg Dimethylether für die unterschiedlichen Fälle der Parametervariation für das Szenario der Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus Windenergie.

Sofern der Wasserstoff aus der Dampfreformierung von Erdgas (siehe Kapitel 4.2.1) stammt, müssen zusätzlich für die benötigte Menge an 0,264 kg_{H2}/kg_{DME} noch CO₂-Emissionen von 2365 g_{CO2}/kg_{DME} für jeden der betrachteten Fälle addiert werden. Abhängig von den genauen Betriebsparametern emittiert der Prozess unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen für die Rohstoff- und Betriebsmittelbereitstellung somit 1145 bis 1487 g_{CO2}/kg_{DME}.

7.7.8 Vergleich und Bewertung der Prozesse

Die Ergebnisse des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO₂-basierten Prozesses sowie die energiebedingten CO₂-Emissionen sind in Tab. 72 zusammengefasst. Der konventionelle Prozess benötigt kaum elektrische Energie, da die einzigen Verbraucher Flüssigkeitspumpen mit einem geringen Energiebedarf sind. Der thermische Energiebedarf für die Aufbereitung des Rohproduktes fällt mit unter 1 kWh_{th} pro Kilogramm DME ebenfalls relativ niedrig aus. Ungefähr 75 % der gesamten Emissionen von 948 g_{CO2}/kg_{DME} stammen aus der Bereitstellung des Rohstoffes Methanol. Alternativ könnte das Methanol statt konventionell über Erdgas auch, wie in Kapitel 7.5.7 beschrieben, über Kohlendioxid hergestellt werden. Damit können beim konventionellen Prozess insgesamt 1039 g_{CO2}/kg_{DME} verbraucht werden. Der CO₂-basierte Prozess benötigt für den Fall, dass die Reaktion bei 200°C, 50 bar und einem molaren H₂:CO₂-Verhältnis von 3 durchgeführt wird, keine externe Zufuhr von Wärme. Der spezifische Strombedarf des Prozesses ist, mit 0,59 kWh_{el}/kg_{DME} deutlich höher als beim konventionellen Prozess. Zum Erreichen des Betriebsdruckes ist eine energieintensive Komprimierung der gasförmigen Rohstoffe CO₂ und H₂ nötig. Hinzu kommt der hohe Stromverbrauch der Kompressionskältemaschine, um die erforderlichen Temperaturen von -34 bis -44°C für die Abtrennung des DME von den übrigen Gasen zu erreichen. Der CO₂-basierte Prozess kann für den Fall, dass der eingesetzte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, zu einer deutlichen Reduktion an CO₂ von 1220 g_{CO2}/kg_{DME} beitragen. Gegenüber dem konventionellen Prozess reduzieren sich somit die CO₂-Emissionen um 2168 g_{CO2}/kg_{DME}. Wenn der für die Reaktion benötigte Wasserstoff auf konventionelle Weise über Erdgasreformierung bereitgestellt wird, erzeugt der CO₂-basierte Prozess mehr Emissionen als der konventionelle Prozess mit konventionell hergestelltem Methanol.

Tab. 72: Vergleich des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO₂-basierten Dimethylether-Prozesses sowie daraus resultierenden energiebedingten CO₂-Emissionen.

Verbrauch pro kg _{DME}	Konventionell	CO ₂ -basiert ¹
Strombedarf, kWh _{el}	0,0376	0, 5928
Wärmebedarf, kWh _{th}	0,922	-
Rohstoffbedarf, kg	MEOH: 1,391	CO ₂ :1,928 ; H ₂ : 0,264
Netto CO ₂ -Emissionen, g _{CO2}	Methanol aus Megamethanol-Prozess (Kapitel 7.5.4): 948	H ₂ aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien: -1220
	Methanol über CO ₂ -basierten Prozess (Kapitel 7.5.7): -1039	H ₂ aus Erdgasreformierung: 1145
Reduktion der CO ₂ -Emissionen gegenüber konventionellem Prozess, g _{CO2}	Wasserstoff aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien: 2168	

¹ Werte gelten für Fall 4 der Parametervariation aus Kapitel 7.7.6.

7.8 Diskussion des Vergleiches der konventionellen und CO₂-basierten Prozesse

In Kapitel 7 erfolgte für die Bulkchemikalien Ameisensäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Methanol und Dimethylether, die bei der Vorbewertung in Kapitel 6 die Auswahlkriterien am besten erfüllt haben, ein direkter Vergleich des CO₂-basierten mit dem konventionellen Herstellungsverfahren. Dabei konnten folgende Ergebnisse ermittelt werden:

Die höchste CO₂-Reduktion gegenüber dem jeweiligen konventionellen Prozess konnte anhand von Prozesssimulationen den CO₂-basierten Synthesen von Methanol in Höhe von 1428 g_{CO₂}/kg_{MeOH} und Dimethylether in Höhe von 2168 g_{CO₂}/kg_{DME} nachgewiesen werden. Die Einschränkung ist jedoch, dass der für die Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, stammt. Insgesamt können somit die CO₂-basierten Herstellungsverfahren von Methanol und Dimethylether bei vollständiger Substitution der konventionellen Prozesse zu einer Reduktion von 0,059 % der Treibhausgase (THG)-Emissionen innerhalb der Europäischen Union (EU) beitragen.

Die Herstellung von Harnstoff, die bereits konventionell über CO₂ und Ammoniak erfolgt, führt zu CO₂-Emissionen in Höhe von 552 g_{CO₂}/kg_{Harnstoff}. Dies ist hauptsächlich auf die hohen CO₂-Emissionen der Ammoniak-Herstellung zurückzuführen. Eine Netto-Reduktion von 290 g_{CO₂}/kg_{Harnstoff} kann jedoch erreicht werden, wenn das beim Harnstoffprozess benötigte Ammoniak direkt über Stickstoff aus der kryogenen Luftzerlegung und Wasserstoff aus Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, stammt. Unter diesen Bedingungen kann die Harnstoffsynthese zu einer Reduktion von etwa 1 % der THG-Emissionen innerhalb der EU führen.

Die Analyse der CO₂-basierten Synthesen von Formaldehyd und Oxalsäure ergab, dass diese beiden Stoffe, aufgrund der stark endergonischen Reaktionen, kein Potential aufweisen CO₂-Emissionen gegenüber der konventionellen Synthese einzusparen, zumindest über die in der Literatur beschriebenen Syntheserouten. Für die CO₂-basierte Synthese von Ameisensäure konnte das Potential nicht eindeutig geklärt werden. Potential für die Forschung der CO₂-basierten Ameisensäure-Synthesen besteht hauptsächlich in der Umsetzung milderer Reaktionsbedingungen beziehungsweise in der verbesserten Aufbereitung des Rohproduktes.

Im Einzelnen stellten sich diese Resultate wie folgt dar:

Abschätzung des Potentials der CO₂-basierten Reaktionen

Für den Vergleich wurde zuerst anhand von Literaturdaten abgeschätzt, ob die CO₂-basierten Reaktionen das Potential aufweisen, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Folgende Erkenntnisse konnten bei der Abschätzung des Potentials gewonnen werden:

Die Synthese von **Ameisensäure** durch die direkte Hydrierung von CO₂ mit Wasserstoff ist eine stark endergonische Reaktion, wodurch nur sehr geringe Umsätze erreicht werden können. Abhilfe schafft dabei der Einsatz von Basen, wie beispielsweise Aminen, wodurch in einer exergonischen Reaktion Ameisensäuresalze beziehungsweise Azeotrope aus Ameisensäure und Ameisensäuresalzen gebildet werden. Dennoch hat die CO₂-basierte Ameisensäure-Synthese bisher noch keine industrielle Anwendung erreicht. Der Grund liegt in der Schwierigkeit, die freie Ameisensäure aus den Salzen oder Azeotropen zu gewinnen, ohne dass diese wieder zu den Ausgangsstoffen Wasserstoff und Kohlendioxid zerfällt und gleichzeitig die Base und den Katalysator zu recyceln. In der Literatur existieren einige Verfahrensvorschläge, die diese Probleme überwinden sollen, jedoch weisen auch diese gewisse Probleme auf. Einige der vorgeschlagenen Verfahren beinhalten aufwendige Aufbereitungsschritte der Zwischenprodukte und der homogenen Katalysatorsysteme. Weitere Verfahren lösen zwar das Problem der Isolierung der reinen Ameisensäure, werden aber bei sehr hohen Drücken von 180 bis 200 bar betrieben. Eine genaue Aussage, ob diese Verfahren das Potential haben CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen, kann letztlich nur anhand von Prozesssimulationen geklärt werden, die aufgrund fehlender physikalischer und chemischer Daten der komplexen Reaktionssysteme im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnten.

Die CO₂-basierte Synthese von **Oxalsäure** durch die Hydrierung von CO₂ zeigt kein Potential, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen. Die einzige in der Literatur beschriebene CO₂-basierte Reaktion von Oxalsäure findet in einer elektrochemischen Zelle statt, wobei die verwendete Zinkelektrode verbraucht wird. In einer zweiten elektrochemischen Zelle erfolgt die Rückgewinnung des Zinks durch Abscheidung an einer Aluminiumkathode. Anhand von Literaturdaten konnte ermittelt werden, dass alleine der Energiebedarf der Elektrolysezellen dazu führt, dass trotz des Einsatzes von 977 g_{CO₂}/kg_{Oxalsäure} der konventionelle Prozess mindestens 2,82 bis 3,39 kg Kohlendioxid pro Kilogramm Oxalsäure emittieren muss, um die gleichen Emissionen wie der CO₂-basierte Prozess zu erreichen. Dabei wurden für den konventionellen Prozess bereits die CO₂-Emissionen für die Bereitstellung der Rohstoffe mit berücksichtigt. Da es sich bei der konventionellen Synthese von Oxalsäure über die Oxidation von Ethylenglykol um eine stark exotherme und exergonische Reaktion handelt, die bei relativ niedrigen Drücken und milden Temperaturen durchgeführt wird, kann mit einem geringen Energiebedarf für den Prozess gerechnet werden. Damit bleiben die CO₂-Emissionen des konventionellen Prozesses deutlich unterhalb des CO₂-basierten Prozesses.

Beim Vergleich der Reaktionsparameter der konventionellen und CO₂-basierten **Formaldehyd**-Synthese wurde deutlich, dass der CO₂-basierte Prozess, zumindest über die direkte Hydrierung von CO₂, kein Potential hat, Energie oder CO₂-Emissionen einzusparen. Hauptursache dafür ist die stark endergonische Reaktion, die zu kaum nennenswerten Umsätzen von CO₂ zu Formaldehyd führt. Hinzu kommt die geringe Selektivität der Reaktion zum gewünschten Produkt. Für eine potentielle industrielle

Anwendung der CO₂-Hydrierung zu Formaldehyd müssten aufgrund des niedrigen Umsatzes enorme Mengen an nicht umgesetzten Edukten unter Einsatz eines hohen Energieaufwandes rezykliert werden.

Die CO₂-basierte Reaktion von **Methanol** über die Hydrierung von CO₂ weist ein hohes Potential auf, CO₂-Emissionen gegenüber der konventionellen Methanol-Herstellung aus Synthesegas einzusparen. Die CO₂-basierte Reaktion zu Methanol wird bei vergleichbaren Drücken und Temperaturen wie bei der konventionellen Synthese durchgeführt und erreicht außerdem ähnliche Umsätze und Selektivitäten.

Die CO₂-basierte Reaktion der Hydrierung von CO₂ zu **Dimethylether** weist ein Potential auf, gegenüber der konventionellen Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether CO₂-Emissionen einzusparen. Dies wird durch den für eine CO₂-basierte Reaktion relativ hohen Umsatz des Kohlendioxids von bis zu 47 % pro Reaktorurnlauf sowie durch den hohen spezifischen Einsatz von 1,91 kg Kohlendioxid pro Kilogramm produzierten Dimethylether gestützt. Hinzu kommt, dass die Reaktionsparameter wie Temperatur und Druck vom konventionellen Prozess nur gering abweichen.

Durch die literaturgestützten Abschätzungen des Potentials der CO₂-basierten Reaktionen gegenüber dem konventionellen Verfahren CO₂-Emissionen einzusparen wird deutlich, dass die CO₂-basierte Synthese von Oxalsäure und Formaldehyd keine Option zur Reduktion von CO₂-Emissionen darstellt. Damit zeigt sich, dass zwei der Stoffe, die in Kapitel 6 als ideale CO₂-Nutzungsreaktionen ermittelt wurden, zwar wünschenswerte Reaktionen sind, aber nach dem heutigen Stand der Forschung gegenüber dem konventionellen Prozess zu keiner Reduktion von CO₂-Emissionen führen.

Ergebnisse der Prozessanalysen und -simulationen

Für die CO₂-basierten Reaktionen von Methanol und Dimethylether, die das Potential aufwiesen CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen, erfolgte ein simulationsgestützter Vergleich der CO₂-basierten und konventionellen Verfahren. Der Fokus des Vergleichs lag dabei auf den energiebezogenen CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung der Produkte unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen für die Bereitstellung der benötigten Betriebsmittel und Rohstoffe anfallen. Außerdem wurde die Herstellung von Harnstoff bezüglich der energie- und stoffbezogenen CO₂-Emissionen analysiert. Ein Vergleich mit einem alternativen Verfahren blieb aus, da Harnstoff bereits großtechnisch ausschließlich über CO₂ hergestellt wird. Aus den Analysen und Simulationen der Prozesse ergaben sich folgende Erkenntnisse:

Der Vergleich des CO₂-basierten mit den konventionellen Herstellungsverfahren von **Methanol** ergab, dass der CO₂-basierte Prozess CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen einsparen kann, sofern der Reaktionspartner Wasserstoff aus Elektrolyse, betrieben mit Strom aus regenerativen Energien, stammt. Die Analyse der

konventionellen Herstellung von Methanol über Erdgas nach der Lurgi-MegaMethanol-Technologie ergab, dass die spezifischen Emissionen des Prozesses unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Betriebsmittel und eingesetzten Rohstoffe bei 511 g_{CO2}/kg_{MeOH} liegen. Für die CO₂-basierte Synthese von Methanol über die Hydrierung von CO₂ konnte ein großtechnischer Prozess entwickelt werden. Unter der Voraussetzung, dass der für die Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, konnte anhand der Simulation des Prozesses eine Netto-CO₂-Reduktion von 918 g_{CO2}/kg_{MeOH} berechnet werden. Die Netto-CO₂-Reduktion beinhaltet dabei alle CO₂-Emissionen, die bei der Deckung des Rohstoff- und Energiebedarfs des Prozesses emittiert werden, abzüglich des CO₂, das als Rohstoff eingesetzt wird. Damit kann durch die Herstellung von Methanol über Kohlendioxid eine CO₂-Reduktion in Höhe von 1428 g_{CO2}/kg_{MeOH} gegenüber dem konventionellen Prozess erreicht werden. Unter Berücksichtigung einer Jahresproduktion von 1,8 Mio. Tonnen im Jahr 2011 innerhalb der EU [154] kann die vollständige Substitution des konventionellen durch den CO₂-basierten Prozess zu einer Reduktion der THG-Emissionen in Höhe von 0,056 % innerhalb der EU beitragen. Wenn der benötigte Wasserstoff für den CO₂-basierten Prozess jedoch auf konventionelle Weise über Erdgasreformierung hergestellt wird, werden unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Wasserstoffbereitstellung, trotz des Verbrauchs von Kohlendioxid als Rohstoff, 766 g_{CO2}/kg_{MeOH} emittiert. Damit würde der CO₂-basierte Prozess bei vollständiger Substitution des konventionellen Prozesses zu einem Anstieg der THG-Emissionen in Höhe von 0,01 % innerhalb der EU-Staaten führen.

Die Analyse des **Harnstoff**-Prozesses ergab, dass dieser Prozess mit einem jährlichen CO₂-Einsatz als Rohstoff von rund 40 Mio. Tonnen zwar der größte Konsument von Kohlendioxid innerhalb der EU ist, aber nicht zur Reduktion von CO₂-Emissionen beiträgt. Unter Berücksichtigung der Betriebsmittel und Rohstoffe werden bei der Herstellung jährlich rund 30 Mio. Tonnen CO₂ freigesetzt. Als Ursache für den höheren CO₂-Ausstoß im Vergleich zum genutzten CO₂ konnte die Ammoniakbereitstellung identifiziert werden. Bei der Ammoniakherstellung nach dem konventionellen Verfahren über Erdgas werden 1,87 kg_{CO2} pro Kilogramm produziertem Ammoniak freigesetzt. Als Alternative für die Ammoniak-Herstellung wurde eine abgeänderte Form des konventionellen Prozesses, der die direkte Synthese von Ammoniak über Wasserstoff und Stickstoff ermöglicht, entworfen und simuliert. Unter der Voraussetzung, dass der für die Synthese benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, stammt und der benötigte Stickstoff aus der kryogenen Luftzerlegung stammt, kann der Harnstoff-Prozess zu einer Netto-CO₂-Reduktion von 290 g_{CO2}/kg_{Harnstoff} beziehungsweise von 16 Mio. Tonnen pro Jahr führen und somit 46 Mio. Tonnen CO₂ gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen. In diesen Fall kann die Harnstoffsynthese zu einer Reduktion von etwa 1 % der THG-Emissionen innerhalb der EU beitragen.

Das CO₂-basierte **Dimethylether** Herstellungsverfahren kann CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen. Voraussetzung ist, dass der für die

Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt und der dazu benötigte Strom aus regenerativen Energien bereitgestellt wird. Die Simulation des konventionellen Herstellungsprozesses von Dimethylether über die Dehydratisierung von Methanol ergab, dass die spezifischen Emissionen des Prozesses unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Betriebsmittel und eingesetzten Rohstoffe bei 948 g_{CO2}/kg_{DME} liegen. Zur Ermittlung der spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der CO₂-basierten DME-Synthese anfallen, wurde ein Prozess für die großtechnische Umsetzung entworfen und mittels Prozesssimulation bezüglich des Energie- und Rohstoffbedarfs bewertet. Auf Basis der ermittelten Daten konnte unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Betriebsmittel sowie der eingesetzten Rohstoffe, für den Fall, dass der Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, eine Netto-CO₂-Reduktion von 1220 g_{CO2}/kg_{DME} berechnet werden. Somit kann die Substitution des konventionellen durch den CO₂-basierten Prozess zu einer CO₂-Reduktion in Höhe von 2168 g_{CO2}/kg_{DME} beitragen. Unter Berücksichtigung der Produktionsmenge von 0,055 Mio. Tonnen innerhalb der EU im Jahr 2011 [98], kann eine vollständige Substitution des konventionellen Prozesses durch den CO₂-basierten Prozess zu einer Reduktion der THG-Emissionen in Höhe 0,0026 % führen. Wenn jedoch der Wasserstoff aus Reformierung von Erdgas stammt, emittiert der CO₂-basierte DME-Prozess unter Berücksichtigung der Emissionen, die bei der Wasserstoffherstellung anfallen, 1145 g_{CO2}/kg_{DME} und damit 197 g_{CO2}/kg_{DME} mehr als der konventionelle Prozess. In diesem Falle führt eine Substitution des konventionellen Prozesses zu einem Anstieg von $2,4 \cdot 10^{-4}$ % der THG-Emissionen innerhalb der EU.

Durch die Simulationen der eigens entwickelten CO₂-basierten Prozesse konnte nachgewiesen werden, dass diese eine großtechnische Umsetzung der betrachteten CO₂-basierten Reaktionen ermöglichen. Durch den Vergleich mit den konventionellen Prozessen stellte sich heraus, dass die CO₂-basierten Prozesse nur zu einer Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Prozessen führen, wenn der als Co-Reaktand eingesetzte Wasserstoff durch Elektrolyse bereitgestellt wird, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird. Sofern der Wasserstoff über Erdgasreformierung hergestellt wird, ist dieser mit einer höheren CO₂-Emission belastet als bei den CO₂-basierten Prozessen als Rohstoff eingesetzt wird. Damit ist die Herstellungsweise des Wasserstoffes ausschlaggebend dafür, ob der CO₂-Nutzungsprozess als CO₂-Reduktionsoption fungieren kann oder sogar mehr CO₂ emittiert als der konventionelle Prozess. Außerdem ergab die Analyse der Harnstoff-Synthese, dass dieser Prozess, obwohl er als Vorbild für die großtechnische Nutzung von CO₂ gilt, mehr CO₂ emittiert als beim Prozess gebunden wird. Dies ist auf die hohen CO₂-Emissionen zurückzuführen, die bei der Herstellung des Co-Reaktanden Ammoniak entstehen. Damit der Harnstoff-Prozess eine negative CO₂-Bilanz erreicht, muss auch hier der für die Synthese des Ammoniaks benötigte Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, stammen.

8 Wirtschaftlichkeitsanalyse der Prozesse

Unter den in Kapitel 7 analysierten Verfahren weist die Herstellung von Methanol und Dimethylether die größte Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Herstellungsverfahren auf. Unter Verwendung von Wasserstoff, der aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, können 1428 g_{CO2}/kg_{MEOH} beziehungsweise 2168 g_{CO2}/kg_{DME} gegenüber dem jeweiligen konventionellen Prozess eingespart werden. Daher werden in diesem Kapitel nur diese beiden Prozesse bezüglich ihrer Wirtschaftlichkeit, die für die zukünftige Umsetzung eines CO₂-basierten Prozesses von Bedeutung ist, betrachtet. Dazu werden für die konventionelle und CO₂-basierte Methanol- und Dimethylether-Herstellung die Investitionssummen für die Prozessanlage sowie die spezifischen Herstellkosten für den Standort Deutschland berechnet. Anschließend werden der Einfluss von CO₂-Zertifikatspreisen auf die Herstellkosten sowie die CO₂-Vermeidungskosten berechnet.

8.1 Methanol

Zunächst werden die Investitionssumme und die spezifischen Herstellkosten des konventionellen Methanol-Prozesses nach dem Lurgi-MegaMethanol-Konzept anhand von Literaturdaten bestimmt. Anschließend erfolgt eine Berechnung der Investitionssumme und der spezifischen Herstellkosten für den CO₂-basierten Methanol-Prozess auf Basis der Simulationsergebnisse in Kapitel 7.5 und der Grundlagen zur Wirtschaftlichkeitsanalyse aus Kapitel 5. Abschließend wird der Einfluss von CO₂-Zertifikatspreisen auf die spezifischen Herstellkosten betrachtet und die CO₂-Vermeidungskosten berechnet.

8.1.1 Investitionssumme und Herstellkosten des MegaMethanol Konzeptes

Die Investitionssumme und die spezifischen Herstellkosten von Methanol nach dem MegaMethanol-Konzept aus Kapitel 7.5.3 wurden von Haid et al. im Jahr 2001 [139] mit 245,8 Mio. € und 0,0647 €/kg_{MeOH} (Tab. 73) angegeben. Unter Berücksichtigung des *Chemical Engineering Plant Cost Index* nach Gl. 50 entspricht die Investitionssumme im Jahr 2012 einem Wert von 364,7 Mio. €. Der Berechnung der spezifischen Herstellkosten nach Haid et al. liegt ein Gaspreis von 0,138 €/Cent pro kWh_{th} zugrunde. Zur besseren Vergleichbarkeit der spezifischen Herstellkosten mit dem später folgenden CO₂-basierten Prozess, wurden die Angaben von Haid et al. für den Erdgaspreis deutscher Industriekunden neu berechnet. Da der Erdgasbedarf des MegaMethanol-Prozesses bei einem Stream-Faktor von 0,93 jährlich etwa 5.103.476 GJ beträgt, werden für den Erdgaspreis 3,18 €/Cent/kWh_{th} (siehe Tab. 29) angesetzt. Aufgrund des deutlichen Unterschiedes des Erdgaspreises von 3,04 €/Cent/kWh_{th} steigen die spezifischen Herstellkosten für Methanol von 0,0647 auf 0,33 € pro Kilogramm Methanol. Dennoch liegen die spezifischen Herstellkosten von Methanol 0,082 €/kg unterhalb des Marktpreises von Mai 2014 in Höhe von 0,4120 €/kg_{MeOH} [155].

Tab. 73: Investitionssumme und spezifische Herstellkosten des Lurgi MegaMethanol Konzeptes [139].

Kapazität	5000 Tonnen MeOH pro Tag
Investitionssumme FCI (2001)	245,8 Mio. Euro ¹
Investitionssumme FCI (2012)	364,7 Mio. Euro ¹
Spezifischer Erdgasbedarf	8,35 kWh/kg _{MeOH}
Jahresbedarf an Erdgas unter Annahme eines Stream-Faktors SF von 0,93	1.417.632.390 kWh (5.103.476 GJ)
Spezifische Herstellkosten com nach Haid et al. für einen Gaspreis ¹ von 0,138 €/Cent/kWh _{th}	0,0647 €/kg _{MeOH}
Spezifische Herstellkosten com berechnet für einen Gaspreis von 3,18 Cent/kWh _{th}	0,33 €/kg_{MeOH}
Methanolpreis	0,4120 €/kg _{MeOH} (Europa, Mai 2014) [155]

¹Wechselkurs 1,2205 €/US-\$ (siehe Kapitel 5.1)

8.1.2 Investitionssumme des CO₂-basierten Prozesses

Für die Berechnung der Investitionssumme FCI des CO₂-basierten Methanol-Prozesses werden Fall 1 (siehe Abb. 47) und Fall 8 (siehe Abb. 48) der Parametervariation aus Kapitel 7.5.5 und 7.5.6 betrachtet. Fall 1 weist unter allen betrachteten Fällen die größte Netto-CO₂-Reduktion mit 918 g_{CO₂}/kg_{MeOH} auf, wird jedoch bei einem Betriebsdruck von 80 bar durchgeführt. Entsprechend Kapitel 5.1 sind bei einem hohen Betriebsdruck generell höhere Investitionssummen für die Bauteile gegenüber dem Betrieb bei niedrigeren Drücken zu erwarten. Aus diesem Grund wird auch die Investitionssumme für Fall 8, der unter den betrachteten Fällen bei einem Betriebsdruck von 40 bar die höchste Netto-CO₂-Reduktion mit 868 g_{CO₂}/kg_{MeOH} aufweist, berechnet. Die Netto-CO₂-Reduktion beinhaltet dabei alle CO₂-Emissionen, die bei der Deckung des Rohstoff- und Energiebedarfs des Prozesses emittiert werden, abzüglich des CO₂, das als Rohstoff eingesetzt wird.

Die Berechnung der Investitionssumme FCI erfolgt, entsprechend Kapitel 5.1, über Gleichung Gl. 56. Die dazu benötigten Werte für die Bauteilkosten C_{BM} sowie deren Kosten für den Grundzustand C°_{BM} werden über Gl. 55 ermittelt. Die dazu benötigten Größenparameter Z der einzelnen Bauteile werden mit den Berechnungsmethoden aus Kapitel 5.1.1 ermittelt. Die benötigten Daten für die Bestimmung der Größenparameter Z werden für den betrachteten Fall direkt aus dessen Prozesssimulationen in Aspen Plus entnommen. In Anhang 12.8 sind in Tab. 90 die Bauteilkosten C_{BM} und C°_{BM} für Fall 1 und Fall 2 des CO₂-basierten Methanol-Prozesses für die benötigten Komponenten aufgelistet.

In Tab. 74 sind die Investitionssummen FCI des CO₂-basierten Methanol-Prozesses für den Betriebszustand der Anlage nach Fall 1 und Fall 8 sowie die Kostenanteile nach Art der Bauteile zusammengefasst. Die ermittelten Investitionssummen gelten, entsprechend dem konventionellen Prozess (Tab. 73), für eine Anlagenkapazität von 5000 Tonnen Methanol pro Tag. Trotz des höheren Druckes bei Fall 1 sind die Investitionssummen für den Anlagenbau mit 406,15 Mio. € um 58,29 Mio. € geringer als für den Betrieb der

Anlage bei 40 bar. Die höheren Kosten für Fall 2 sind hauptsächlich auf die höheren Investitionssummen für die Wärmetauscher und die Behälter der Gas-Flüssigkeits-Trennung zurückzuführen. Durch den geringeren CO₂-Umsatz bei einem Reaktionsdruck von 40 bar (siehe Kapitel 7.5.6) erhöht sich der Anteil an nicht umgesetzten Edukten im Rohprodukt. Dadurch steigt die Wärmemenge, die durch die Wärmetauscher übertragen werden muss und somit auch die Wärmeaustauschfläche deutlich an. Besonders stark betrifft dies den Wärmetauscher *E-1001* (siehe Abb. 47 oder Abb. 48), dessen Kosten von Fall 1 zu Fall 8 um das 3,75-fache ansteigen (siehe Anhang 12.8). Ebenso ist der niedrigere Umsatz für die höheren Kosten der Behälter, insbesondere für den Behälter *V-1001* zur Gas-Flüssigkeits-Trennung, verantwortlich.

Tab. 74: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteile nach Art der Bauteile für den CO₂-basierten Methanol-Prozess mit den Betriebsparametern nach Fall 1 und Fall 8 aus Kapitel 7.5.6. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.

	Fall 1 (Betriebsdruck = 80 bar)		Fall 8 (Betriebsdruck = 40 bar)	
Anlagenkapazität	5000 Tonnen MeOH pro Tag			
Investitionssumme	406,15 Mio. Euro		464,44 Mio. Euro	
Anteile der Investitionssumme	absolut, Mio. €	relativ, %	absolut, Mio. €	relativ, %
Kompressoren	128,65	31,67	90,11	19,40
Wärmetauscher inkl. Kesselverdampfer	118,49	29,17	232,80	50,12
Reaktor	122,96	30,28	75,58	16,27
Kolonnenturm inkl. Packung	24,93	6,14	25,79	5,56
Behälter für Gas-Flüssigkeits- Trennung	3,98	0,98	15,67	3,38
Pumpen	7,14	1,76	8,61	1,85
Erdgasbefeuerter Dampferzeuger	-	-	15,88	3,42

Durch die größere Gasmenge steigen die Kosten aufgrund des größeren Durchmessers des Behälters deutlich stärker an, als die Kosten für die dickere Wandstärke beim Betrieb mit 80 bar und einem kleineren Durchmesser des Behälters. Hinzu kommt, dass die Kosten für den Dampferzeuger für Fall 1 komplett wegfallen, da der gesamte thermische Energiebedarf des Prozesses durch die vom Reaktor freigegebene Wärme gedeckt werden kann. Obwohl in Fall 1 die Investitionssumme insgesamt niedriger als in Fall 8 ausfällt, sind die Kosten für die Kompressoren und den Reaktor höher. Die höheren Kosten für die Kompressoren sind speziell auf den Verdichter *C-1001* für die Wasserstoffkompression zurückzuführen. Während in Fall 8 der Druck des mit 30 bar vorliegenden Wasserstoffes (siehe Kapitel 4.2.2) nur um 10 bar erhöht werden muss, beträgt die Druckerhöhung im Fall 1 50 bar. Durch die steigende Leistung des Verdichters steigt auch die Investitionssumme von diesem um das 3,8-fache an (vergleiche Tab. 90 im Anhang 12.8). Die höhere Investitionssumme für den Reaktor ist eine direkte Folge des

erhöhten Umsatzes bei 80 bar. Durch den höheren Umsatz wird im Reaktor mehr Wärme frei, die mittels einer größeren Wärmeaustauschfläche abgeführt werden muss.

8.1.3 Herstellkosten des CO₂-basierten Prozesses

Die Berechnung der spezifischen Herstellkosten c_m sowie der spezifischen Rohstoff- c_R , Betriebsmittel- c_B und Personalkosten der Fertigung c_P erfolgt entsprechend Gl. 65 bis Gl. 68 aus Kapitel 5.2. In Tab. 75 sind die benötigten Inputdaten zur Berechnung der spezifischen Herstellkosten sowie für die beiden in Kapitel 8.1.2 betrachteten Fälle 1 und 8 des CO₂-basierten Methanol-Prozesses zusammengefasst. Der Wert von N_{np} zur Berechnung der spezifischen Personalkosten der Fertigung nach Gl. 70 wurde anhand der Prozessfließbilder aus Abb. 47 für Fall 1 und aus Abb. 48 für Fall 8 bestimmt. Als Wert für den *Stream-Faktor* SF wird der Mittelwert des üblichen Bereiches (Gl. 72 in Kapitel 5.2) und eine Abschreibungsdauer des Prozesses von 10 Jahren angesetzt. Für die Ermittlung der spezifischen Herstellkosten wird davon ausgegangen, dass das benötigte Kühlwasser aus einem Fluss entnommen wird und, abgesehen von den Energiekosten für die Kühlwasserpumpe, kostenlos zur Verfügung steht. Ebenso wurde für die Berechnung der Herstellkosten davon ausgegangen, dass das als Rohstoff eingesetzte CO₂ kostenlos zur Verfügung steht und keine CO₂-Zertifikatspreise für den Verbrauch von CO₂ vergütet werden. Für Fall 8 wurde bei der Ermittlung des Erdgasbedarfs der nach Kapitel 4.1.3.1 berechnete feuerungstechnische Wirkungsgrad η_F des Gasbrenners in Höhe von 97,35 % mit berücksichtigt, sodass der Erdgasbedarf geringfügig oberhalb des thermischen Energiebedarfs (vergleiche Abb. 48) liegt.

Tab. 75: Inputdaten für die Berechnung der spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses für die Betriebsparameter nach Fall 1 und Fall 8 aus Kapitel 7.5.6.

	Fall 1	Fall 8
Anlagenkapazität	5000 Tonnen Methanol pro Tag	
Investitionssumme, Mio. €	406,15	464,44
N _{np} in Gl. 70	16	
Stream-Faktor SF	0,93	
Abschreibungsdauer der Produktionsanlage	10 Jahre	
Rohstoffbedarf, kg/kg _{MeOH}	H ₂ : 0,188 ; CO ₂ : 1,37	
Rohstoffkosten, €/kg	H ₂ : 5,22 (siehe Kapitel 4.2.2); CO ₂ : 0,0	
Betriebsmittel		
Erdgasbedarf [†] , kWh _{th} /kg _{MeOH} (GJ/Jahr)	0,0	0,3819 (2.170.106)
Strombedarf, kWh _{el} /kg _{MeOH} (MWh _{el} /Jahr)	0,2819 (444.969)	0,2285 (360.674)
Erdgaspreis, €/Cent/kWh _{th}	-	3,27 (siehe Tab. 29)
Strompreis, €/Cent/kWh _{el}	9,71 (siehe Tab. 29, Kapitel 5.2)	

[†] Unter Berücksichtigung des feuerungstechnischen Wirkungsgrades des Erdgasbrenners

Nach den Ergebnissen aus Kapitel 7.5 kann der CO₂-basierte Prozess nur CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen, wenn der Wasserstoff durch Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, bereitgestellt wird (Kapitel 7.5.8). Daher wird in dieser Arbeit der Preis für Wasserstoff aus mit Windstrom betriebener Elektrolyse in Höhe von 5,22 €/kg_{H₂} (Kapitel 4.2.2) bei der Berechnung der Herstellkosten verwendet.

Die Ergebnisse der spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses auf Basis der Inputdaten aus Tab. 75 sind in Tab. 76 zusammengefasst. Die spezifischen Herstellkosten für Fall 1 liegen bei 1,108 €/kg_{MeOH} und in Fall 8 um 0,017 €/kg_{MeOH} höher bei 1,125 €/kg_{MeOH}. In beiden Fällen werden die spezifischen Herstellkosten hauptsächlich durch die Rohstoffkosten c_R zu etwa 87 bis 89 % bestimmt.

Tab. 76: Ergebnisse der Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses für die in Tab. 75 aufgeführten Inputdaten.

	Fall 1	Fall 8
Anlagenkapazität unter Berücksichtigung des Stream-Faktors	1.697.250.000 kg _{MeOH} /Jahr	
Spezifische Rohstoffkosten c_R , €/kg _{MeOH}	0,9814	
Spezifische Betriebsmittelkosten c_B , €/kg _{MeOH}	0,0274	0,0347
Spezifische Personalkosten der Fertigung c_P , €/kg _{MeOH}	0,0006	
Spezifische Herstellkosten c_{om} , €/kg _{MeOH}	1,108	1,125

Da in Fall 8 neben Strom auch Erdgas für den Betrieb der Anlage benötigt wird, liegen trotz des geringeren elektrischen Energiebedarfs die spezifischen Betriebsmittelkosten c_R um 0,007 €/kg_{MeOH} höher als in Fall 1. Die verbleibende Differenz der spezifischen Herstellkosten von 0,01 €/kg_{MeOH} zwischen den beiden Fällen ist somit auf die um etwa 60 Mio. € höhere Investitionssumme für Fall 8 zurückzuführen.

8.1.4 Einfluss des CO₂-Zertifikatspreises auf die Herstellkosten

Die Berechnung der spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen Methanol-Prozesses im vorherigen Kapitel erfolgte unter der Annahme, dass emittiertes beziehungsweise als Rohstoff eingesetztes Kohlendioxid kostenfrei ist. Wird nun für emittiertes CO₂ ein Preis in Form eines CO₂-Zertifikates entrichtet, beziehungsweise für verbrauchtes CO₂ eine Vergütung erstattet, ändern sich entsprechend der spezifischen CO₂-Emissionen die jeweiligen spezifischen Herstellkosten (siehe Abb. 58). Als Basis zur Berechnung des Einflusses von CO₂-Zertifikatspreisen auf die Herstellkosten, werden die ermittelten spezifischen Herstellkosten aus Kapitel 8.1.1 für den konventionellen Prozess sowie die spezifischen Herstellkosten für Fall 1 aus Kapitel 8.1.3 herangezogen. Durch die negative CO₂-Bilanz von -918 g_{CO₂}/kg_{MeOH} beim CO₂-basierten Prozess unter

Verwendung von Wasserstoff aus regenerativem Strom (Kapitel 7.5.8), führt die Vergütung zu einer Senkung der spezifischen Herstellkosten. Beim konventionellen Prozess führen die zu zahlenden Kosten für das emittierte Kohlendioxid in Höhe von $511 \text{ g}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{MeOH}}$ (Kapitel 7.5.8) zu einem Anstieg der spezifischen Herstellkosten (vergleiche Gl. 73 in Kapitel 5.3). So sinken beispielsweise, wie in Abb. 58 gezeigt, die spezifischen Herstellkosten des CO_2 -basierten Methanol-Prozesses beim aktuellen CO_2 -Zertifikatspreis von $0,0035 \text{ €/kg}_{\text{CO}_2}$ von $1,108$ auf $1,105 \text{ €/kg}_{\text{MeOH}}$ und bei einem angenommenen 10-fach höheren Zertifikatspreis auf $1,076 \text{ €/kg}$. Erst ab dem Schnittpunkt beider Geraden in Abb. 58 ist eine kostengünstigere Herstellung von Methanol mittels des CO_2 -basierten Prozesses gegenüber dem konventionellen Prozess möglich. Dieser beträgt unter den getroffenen Annahmen aus Tab. 75 (Kapitel 8.1.3) $0,545 \text{ €/kg}_{\text{CO}_2}$. Der Schnittpunkt der Geraden kann auch direkt über Gl. 75 (Kapitel 5.3) aus der Differenz der spezifischen Herstellkosten, bezogen auf die Differenz der Netto- CO_2 -Emissionen beider Prozesse, berechnet werden.

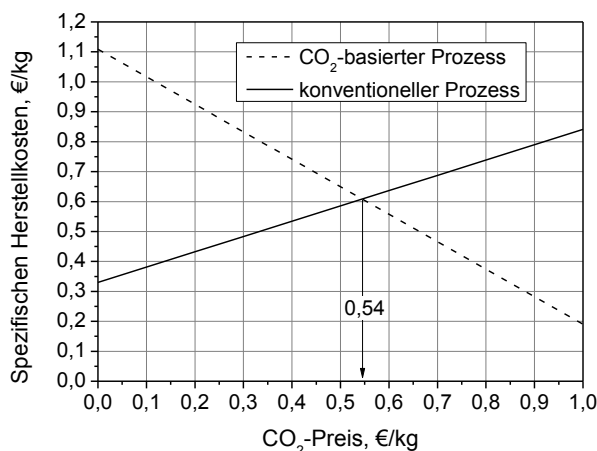


Abb. 58: Spezifische Herstellkosten des CO_2 -basierten und konventionellen Methanol-Prozesses in Abhängigkeit des CO_2 -Zertifikatspreises.

8.1.5 CO_2 -Vermeidungskosten

Auf Basis der in den Kapitel 8.1.1 und 8.1.3 ermittelten spezifischen Herstellkosten des konventionellen und CO_2 -basierten Methanol-Prozesses können die CO_2 -Vermeidungskosten nach Gl. 76 (Kapitel 5.3) berechnet werden. Die CO_2 -Vermeidungskosten geben dabei die Kosten an, die bei der Reduktion von CO_2 -Emissionen durch die Nutzung von CO_2 als Rohstoff anfallen. In Abb. 59 sind die CO_2 -Vermeidungskosten, die bei der Herstellung von Methanol anfallen, in Abhängigkeit des CO_2 -Zertifikatspreises dargestellt. Ohne die Berücksichtigung von CO_2 -Zertifikaten betragen die CO_2 -Vermeidungskosten $0,545 \text{ €/kg}_{\text{CO}_2}$. Auch unter Berücksichtigung des aktuellen CO_2 -Zertifikatspreises von ungefähr $0,0035 \text{ €/kg}$ [102] reduzieren sich die Vermeidungskosten nur um $0,55 \%$ auf $0,541 \text{ €/kg}_{\text{CO}_2}$. Selbst bei einem 10-mal höheren CO_2 -Zertifikatspreis von $0,035 \text{ €/kg}_{\text{CO}_2}$

ergeben sich noch Vermeidungskosten in Höhe von 0,509 €/kg_{CO₂}. Erst ab einem CO₂-Zertifikatspreis, der mit 0,545 €/kg_{CO₂} etwa 155-mal höher als der aktuelle sowie identisch mit den Vermeidungskosten ohne Berücksichtigung von Zertifikaten ist, kann CO₂ wirtschaftlich ohne zusätzliche Kosten in Form von Methanol gespeichert werden.

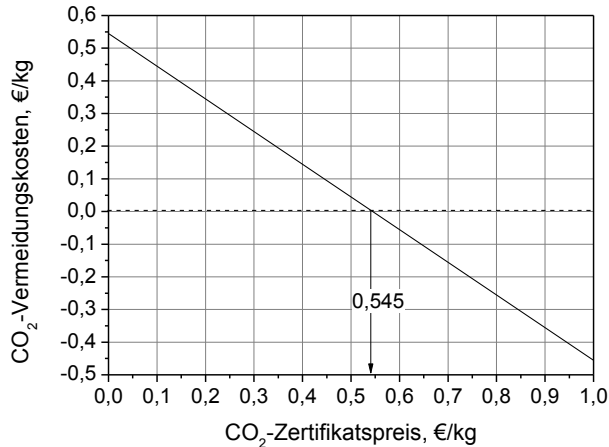


Abb. 59: CO₂-Vermeidungskosten V_k in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises Z_{CO_2} für den CO₂-basierten Methanol-Prozess bei einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg_{H₂}.

Einfluss des Wasserstoffpreises

In Kapitel 8.1.3 zeigte sich, dass die Rohstoffkosten für den Wasserstoff aus mit Windstrom betriebener Elektrolyse in Höhe von 5,22 €/kg_{H₂} die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses dominieren. In Abb. 60 ist in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises dargestellt, wie weit zukünftig der Wasserstoffpreis mindestens sinken muss, um beim CO₂-basierten Methanol-Prozess CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg_{CO₂} zu erreichen. Ohne die Berücksichtigung von CO₂-Zertifikaten muss der Wasserstoffpreis auf 1,11 €/kg_{H₂} sinken, um die gleichen Herstellkosten beim CO₂-basierten wie beim konventionellen Prozess zu erreichen. Mit steigendem CO₂-Zertifikatspreis steigt auch der erlaubte Wasserstoffpreis, bei dem keine zusätzlichen Kosten des CO₂-basierten gegenüber dem konventionellen Prozess entstehen. Jedoch liegt selbst bei einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,035 €/kg_{CO₂}, der ungefähr 10-mal höher ausfällt als der aktuelle Zertifikatspreis von 0,0035 €/kg_{CO₂}, der maximal zulässige Wasserstoffpreis bei 1,45 €/kg_{H₂}. Dieser liegt somit immer noch deutlich unterhalb des auf Basis der Literatur angesetzten Preises von 5,22 €/kg_{H₂}, der erst bei einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,545 €/kg_{CO₂}, ohne dass CO₂-Vermeidungskosten aufkommen, gezahlt werden kann.

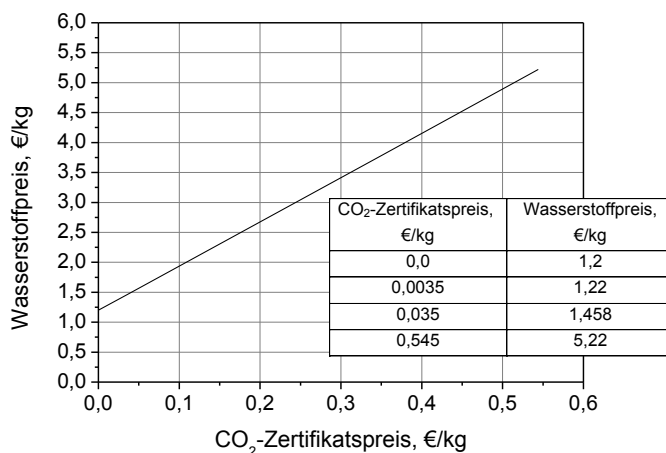


Abb. 60: Wasserstoffpreis in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises um CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg_{CO2} beim CO₂-basierten Methanol-Prozess zu erreichen.

8.2 Dimethylether

Im ersten Teil dieses Kapitels werden zunächst die Investitionssummen und anschließend die spezifischen Herstellkosten des konventionellen und CO₂-basierten DME-Prozesses auf Basis der Simulationsergebnisse aus Kapitel 7.7 berechnet. Die Kostenberechnungen basieren auf einer Kapazität der Prozesse von 143,28 Tonnen DME pro Tag. Für den CO₂-basierten Prozess werden zwei Fälle bei unterschiedlichem Betriebsdruck betrachtet, um dessen Einfluss auf die Kosten zu ermitteln. Am Ende des Kapitels werden der Einfluss von CO₂-Zertifikatspreisen auf die Herstellkosten betrachtet und die CO₂-Vermeidungskosten berechnet.

8.2.1 Investitionssumme des konventionellen Prozesses

Die Berechnung der Investitionssumme FCI des konventionellen DME-Prozesses erfolgt analog zu der Vorgehensweise des CO₂-basierten Methanol-Prozesses, der in Kapitel 8.1.2 beschrieben ist. Die benötigten Daten zur Berechnung der Investitionssumme werden direkt aus der Prozesssimulation entnommen (Kapitel 7.7.3, Abb. 53). Eine detaillierte Auflistung der Bauteilkosten C_{BM}° und C_{BM} , die die Grundlage zur Berechnung der Investitionssumme bilden, ist für jede der in Abb. 53 dargestellten Komponenten des Prozesses im Anhang 12.8 aufgestellt. In Tab. 84 ist die Gesamt-Investitionssumme des konventionellen Prozesses sowie deren Anteil, bezogen auf die einzelnen Arten von Bauteilen, zusammengefasst. Die Investitionssumme für den Bau des konventionellen Dimethylether-Prozesses mit einer Kapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag liegt bei 6,81 Mio. Euro. Die Kosten fallen mit 51,68 % zum Großteil für den erdgasbefeuchten

Dampferzeuger an. Der zweitgrößte Anteil an den Kosten mit 36,31 % wird für die Anschaffung der Wärmetauscher und Kesselverdampfer benötigt.

Tab. 77: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteil nach Art der Bauteile für Komponenten des konventionellen Dimethylether-Prozesses nach Abb. 53 aus Kapitel 7.7.3. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.

Anlagenkapazität	143,28 Tonnen pro Tag	
Investitionssumme	6,81 Mio. Euro	
Anteile	absolut, Mio. €	relativ, %
Pumpen	0,289	4,25
Wärmetauscher inklusive Kesselverdampfer	2,473	36,31
Kolonnenturm inklusive Packung	0,2109	3,1
Reaktor	0,317	4,66
Erdgasbefeuerter Dampferzeuger	3,52	51,68

8.2.2 Investitionssumme des CO₂-basierten Prozesses

In Kapitel 8.2.2 konnte für den CO₂-basierten Methanol-Prozess eine deutliche Abhängigkeit der Investitionssumme vom Betriebsdruck festgestellt werden. Aus diesem Grund erfolgt die Ermittlung der Investitionssumme des CO₂-basierten Dimethylether-Prozesses ebenfalls für zwei unterschiedliche Betriebsdrücke. Für den höheren Betriebsdruck von 50 bar wird zur Berechnung der Investitionssumme Fall 1 (siehe Abb. 54) der Parametervariation aus Kapitel 7.7.6 und für einen niedrigeren Betriebsdruck von 30 bar Fall 4 (siehe Abb. 55) betrachtet. Fall 4 zeichnet sich durch die höchste Netto-CO₂-Reduktion von 1220 g_{CO2}/kg_{DME} aller betrachteter Fälle in Kapitel 7.7.6 aus, während Fall 1 die größte Netto-CO₂-Reduktion in Höhe von 1019 g_{CO2}/kg_{DME} für alle Fälle zeigt, die bei einem Druck von 50 bar betrieben werden. Eine detaillierte Auflistung der Bauteilkosten C_{BM}° und C_{BM} , die die Grundlage zur Berechnung der Investitionssumme bilden, sind für beide Fälle im Anhang 12.8 aufgestellt.

In Tab. 89 sind die Investitionssummen beider betrachteter Fälle der CO₂-basierten DME-Prozesse sowie deren Anteile, bezogen auf die einzelnen Arten von Bauteilen, zusammengefasst. Die Investitionssumme liegt für eine Anlagenkapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag für den betrachteten Fall 1 bei 30,39 Mio. € und für Fall 4 bei 22,01 Mio. €. Die 8,38 Mio. € höhere Investitionssumme in Fall 1 wird zu 25 % durch die Investition in den erdgasbefeuernden Dampferzeuger verursacht, auf den im Fall 4 aufgrund der nicht benötigten externen Zufuhr von thermischer Energie verzichtet werden kann (Kapitel 7.7.6).

Tab. 78: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteile nach Art der Bauteile des CO₂-basierten DME-Prozesses mit den Betriebsparametern nach Fall 1 und Fall 4 aus Kapitel 7.7.6. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.

	Fall 1 (Betriebsdruck = 50 bar)		Fall 4 (Betriebsdruck = 30 bar)	
Anlagenkapazität	143,28 Tonnen DME pro Tag			
Investitionssumme	30,39 Mio. €		22,01 Mio. €	
Anteile	absolut, Mio. €	relativ, %	absolut, Mio. €	relativ, %
Kompressoren	10,62	34,94	9,52	43,23
Wärmetauscher	6,89	22,69	6,34	28,8
Kesselverdampfer	1,96	6,45	1,23	5,59
Reaktor	3,87	12,74	3,14	14,25
Kolonnenturm inkl. Packung	4,44	14,62	1,44	6,55
Pumpen	0,48	1,58	0,34	1,57
Erdgasbefeuerter Dampferzeuger	2,12	6,97	-	-

Einen noch größeren Anteil von rund 36 % der höheren Kosten fällt für die Kolonnen der Rohproduktaufbereitung an. Hauptsächlich steigt die Investitionssumme für die Rektifikationskolonne *T-1002* (siehe Abb. 54) um das 7-fache an. Der Grund dafür liegt in einer Verdopplung des Durchmessers der Kolonne (siehe Tab. 92 und Tab. 93 im Anhang 12.8). Der Anstieg wird durch eine höhere Flüssigkeitsbelastung der Kolonne verursacht. Die höhere Flüssigkeitsbelastung ist eine Folge des höheren Reaktionsumsatzes bei 50 bar. Dadurch nimmt der Anteil an MeOH und DME im Rohprodukt zu und führt in Kolonne *T-1002* bei der Abtrennung (siehe Kapitel 7.7.5) zu einer höheren Flüssigkeitsmenge als in Fall 4. Im Übrigen hat der höhere Druck in Fall 1 nur geringfügige Auswirkungen auf die höhere Investitionssumme des Prozesses.

8.2.3 Herstellkosten von Dimethylether

Die Berechnung der spezifischen Herstellkosten *com* des konventionellen und CO₂-basierten DME-Prozesses erfolgt unter den gleichen Annahmen wie beim Methanol-Prozess in Kapitel 8.1.3. In Tab. 79 sind die benötigten Inputdaten für die Berechnung der spezifischen Herstellkosten des konventionellen Prozesses aus Kapitel 8.2.1 sowie der in Kapitel 8.2.2 betrachteten Fälle 1 und 4 der CO₂-basierten DME-Synthese zusammengefasst. Der Wert von N_{np} zur Berechnung der Personalkosten nach Gl. 70 (siehe Kapitel 5.2) wird anhand der Prozessfließbilder aus Abb. 53 für den konventionellen Prozess und aus Abb. 54 und Abb. 55 für die beiden betrachteten CO₂-basierten Prozesse ermittelt. Da der CO₂-basierte Prozess (Kapitel 7.7) nur CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen kann wenn der Wasserstoff aus Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien bereitgestellt wird, wird bei der Berechnung der Rohstoffkosten der Preis für Wasserstoff aus Windstrom betriebener Elektrolyse mit 5,22 €/kg (Kapitel 4.2.2) angesetzt. Bei der Ermittlung des Erdgasbedarfs wurde der nach Kapitel 4.1.3.1 berechnete feuerungstechnische Wirkungsgrad η_F des jeweiligen eingesetzten Gasbrenners

berücksichtigt, sodass der Erdgasbedarf geringfügig oberhalb des thermischen Energiebedarfs (vergleiche Abb. 53, Abb. 54 und Abb. 55 in Kapitel 7.7) liegt.

Tab. 79: Inputdaten für die Berechnung der Herstellkosten des konventionellen und CO₂-basierten DME-Prozesses aus Kapitel 7.7.

	Konventioneller Prozess	CO ₂ -basierter Prozess	
		Fall 1	Fall 4
Anlagenkapazität	143,28 Tonnen DME pro Tag		
Investitionssumme, Mio. €	6,81	30,39	22,01
N _{np} in Gl. 70	13	23	
Stream-Faktor SF	0,93		
Abschreibungsdauer	10 Jahre		
Rohstoffbedarf, kg/kg _{DME}	MeOH: 1,391	H ₂ : 0,264 ; CO ₂ : 1,928	
Rohstoffkosten, €/kg	MeOH: 0,412 € [155]	H ₂ : 5,22 (siehe Kapitel 4.2.2); CO ₂ : 0,00	
Betriebsmittel			
Erdgasbedarf ¹ , kWh _{th} /kg _{DME} (GJ _{th} /Jahr)	0,95 (154.693)	0,52 (84.674)	0,0 (0,0)
Wirkungsgrad des Gasbrenners n _F , %	97	96	-
Strombedarf, kWh _{el} /kg _{DME} (MWh _{el} /Jahr)	0,0376 (1.701)	0,731 (33.064)	0,5928 (26.813)
Erdgaspreis ² , €-Cent/kWh _{th}	3,8	4,79	-
Strompreis ² , €-Cent/kWh _{el}	14,44	11,18	11,18

¹ Unter Berücksichtigung des feuerungstechnischen Wirkungsgrades des Erdgasbrenners

² Abhängig vom Jahresverbrauch (siehe Tab. 29 Kapitel 5.2)

Die Ergebnisse der Herstellkosten des konventionellen und CO₂-basierten DME-Prozesses sind für die in Tab. 79 gegebenen Inputdaten in Tab. 80 zusammengefasst.

Tab. 80: Ergebnisse Herstellkosten des konventionellen und CO₂-basierten DME-Prozesses für die in Tab. 84 aufgeführten Inputdaten.

	Konventioneller Prozess	CO ₂ -basierter Prozess	
		Fall 1	Fall 4
Anlagenkapazität unter Berücksichtigung des Stream-Faktors SF	48.636.396 kg _{MeOH} /Jahr		
Spez. Rohstoffkosten C _R , €/kg _{DME}	0,573	1,378	
Spez. Betriebsmittelkosten C _B , €/kg _{DME}	0,042	0,107	0,066
Spez. Personalkosten der Fertigung c _P , €/kg _{DME}	0,020	0,023	
Spez. Herstellkosten P, €/kg _{DME}	0,715	1,755	1,664

Die DME-Herstellkosten über den konventionellen Prozess betragen mit 0,715 €/kg_{DME} nur etwa 40 bis 43 % der Kosten, die beim CO₂-basierten Prozess anfallen. Dies ist hauptsächlich auf die höheren Rohstoffkosten zurückzuführen, die im Fall des CO₂-basierten Prozesses aufgrund des hohen Wasserstoffpreises um das 2,4-fache höher ausfallen als beim konventionellen Prozess. Beim direkten Vergleich der beiden betrachteten Fälle des CO₂-basierten Prozesses sind die Herstellkosten in Fall 4 mit 1,664 €/kg_{DME} um 9,1 €-Cent/kg_{DME} niedriger als in Fall 1. Da beide Betriebsvarianten den gleichen Rohstoffbedarf haben, entstehen die höheren Kosten von Fall 1 vorwiegend durch den höheren Strombedarf, den zusätzlichen Erdgasbedarf zur Wärmebereitstellung und die um 8,38 Mio. €. höhere Investitionssumme für die Produktionsanlage.

8.2.4 Einfluss des CO₂-Zertifikatspreises auf die Herstellkosten

Analog zu Kapitel 8.1.4 wird an dieser Stelle der Einfluss von CO₂-Zertifikatspreisen auf die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen DME-Prozesses untersucht. Wiederum wird für emittiertes CO₂ ein Preis in Form eines CO₂-Zertifikates entrichtet, beziehungsweise für verbrauchtes CO₂ eine Vergütung erstattet. Die Abhängigkeit der Herstellkosten von CO₂-Zertifikatspreisen wird auf Basis der ermittelten spezifischen Herstellkosten aus Kapitel 8.1.1 für den konventionellen Prozess sowie für Fall 1 des CO₂-basierten Prozesses aus Kapitel 8.1.3 berechnet (Abb. 61).

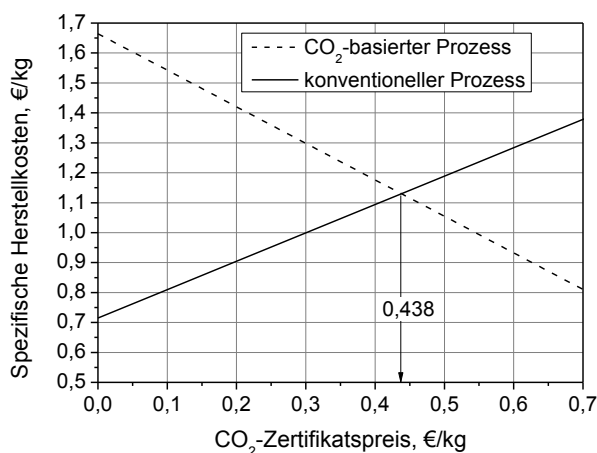


Abb. 61: Spezifische Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen DME-Prozesses in Abhängigkeit des CO₂-Preises.

Durch die negative CO₂-Bilanz von -1220 g_{CO2}/kg_{DME} beim CO₂-basierten Prozess unter Verwendung von Wasserstoff aus regenerativem Strom (Kapitel 7.7), führt die Vergütung zu einer Senkung der Herstellkosten. Beim konventionellen Prozess führen die zu zahlenden Kosten für das emittierte Kohlendioxid in Höhe von 948 g_{CO2}/kg_{DME} zu einem Anstieg der Herstellkosten (vergleiche Gl. 73 in Kapitel 5.3). Wie in Abb. 61 gezeigt, sinken die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten DME-Prozesses beim aktuellen CO₂-Zertifikatspreis von 0,0035 €/kg_{CO2} von 1,665 €/kg_{MeOH} auf 1,660 €/kg_{MeOH} und bei

einem angenommenen 10-fach höheren Zertifikatspreis auf 1,622 €/kg. Der Schnittpunkt beider Geraden in Abb. 61 zeigt, dass erst ab einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,438 €/kg_{CO2} der CO₂-basierte Prozess zu einer kostengünstigeren Herstellung von Dimethylether gegenüber dem konventionellen Prozess führt. Analog zu Kapitel 8.1.4 kann der Schnittpunkt der Geraden direkt über Gl. 75 (Kapitel 5.3) aus der Differenz der spezifischen Herstellkosten, bezogen auf die Differenz der Netto-CO₂-Emissionen beider Prozesse, berechnet werden.

8.2.5 CO₂-Vermeidungskosten

Wie in Kapitel 8.1.5 für den CO₂-basierten Methanol-Prozess, werden in diesem Kapitel die CO₂-Vermeidungskosten für den Dimethylether-Prozess berechnet. Die Basis dazu bilden die in Kapitel 8.2.3 ermittelten spezifischen Herstellkosten des konventionellen und CO₂-basierten Dimethylether-Prozesses sowie Gl. 76 aus Kapitel 5.3. Abb. 62 zeigt die CO₂-Vermeidungskosten, die bei der Herstellung von Dimethylether, abhängig vom CO₂-Zertifikatspreis, anfallen. Ohne die Berücksichtigung von CO₂-Zertifikaten betragen die CO₂-Vermeidungskosten 0,44 €/kg_{CO2}. Wird der aktuelle CO₂-Zertifikatspreis von ungefähr 0,0035 €/kg_{CO2} [102] bei der Berechnung der Vermeidungskosten berücksichtigt, so reduzieren sich die Vermeidungskosten um den Wert des Zertifikatspreises auf 0,435 €/kg_{CO2}. Erst ab einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,438 €/kg_{CO2}, der etwa 126-mal höher als der Preis aktueller Zertifikate ist, kann CO₂ wirtschaftlich ohne zusätzliche Kosten in Form von Dimethylether gespeichert werden.

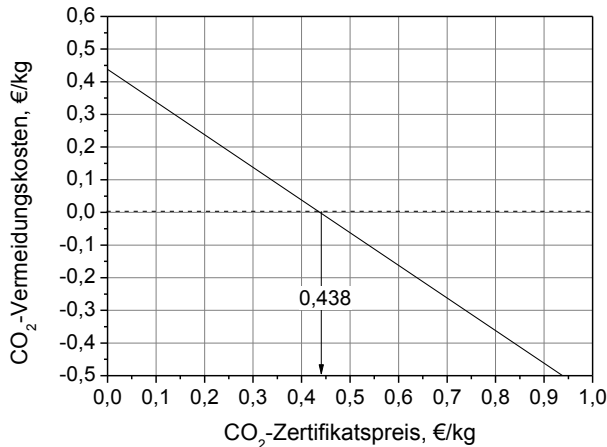


Abb. 62: CO₂-Vermeidungskosten VK in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises Z_{CO_2} für den CO₂-basierten DME-Prozess bei einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg_{H2}.

Einfluss des Wasserstoffpreises

Wie beim Methanol-Prozess in Kapitel 8.1.3 zeigte sich auch beim DME-Prozess in Kapitel 8.2.3, dass die Rohstoffkosten für den Wasserstoff die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten DME-Prozesses dominieren. In Abb. 63 ist in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises dargestellt, wie weit zukünftig der Wasserstoffpreis mindestens sinken muss, um beim CO₂-basierten Methanol-Prozess CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg_{CO₂} zu erreichen. Ohne die Berücksichtigung von CO₂-Zertifikaten darf der Wasserstoffpreis nicht oberhalb von 1,73 €/kg_{H₂} liegen, um beim CO₂-basierten Prozess die gleichen Herstellkosten wie beim konventionellen zu erreichen. Erst ab einem CO₂-Zertifikatspreise von 0,438 €/kg_{CO₂} kann der auf Basis der Literatur angesetzte Preis von 5,22 €/kg_{H₂} gezahlt werden, ohne dass CO₂-Vermeidungskosten zu zahlen sind.

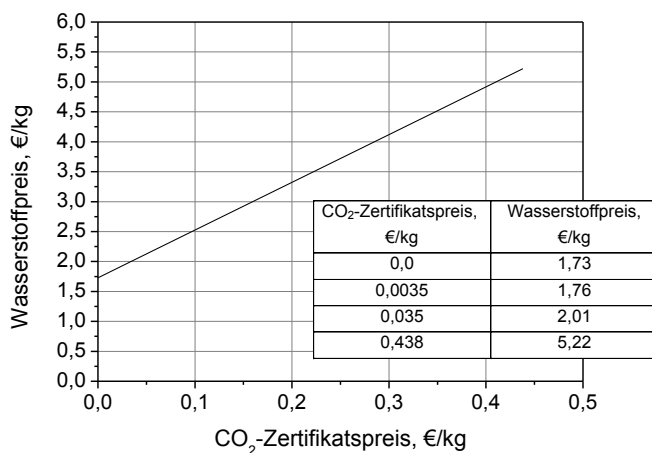


Abb. 63: Wasserstoffpreis in Abhängigkeit des CO₂-Zertifikatspreises um CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg_{CO₂} beim CO₂-basierten DME-Prozess zu erreichen.

8.3 Diskussion der Wirtschaftlichkeitsanalyse

Auf Grundlage der Vorauswahl von sechs CO₂-basierten Synthesen aus 123 betrachteten CO₂-Nutzungsreaktionen in Kapitel 6 und deren Vergleich in Kapitel 7 mit dem jeweiligen konventionellen Prozessen konnte gezeigt werden, dass die CO₂-basierten Herstellungsverfahren von Methanol und Dimethylether zur höchsten spezifischen Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber dem jeweiligen konventionellen Prozess führen. Daher wurden in Kapitel 8 zur Beurteilung der Wirtschaftlichkeit die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen Methanol- und Dimethylether-Prozesses ermittelt. Dazu wurden die Investitionssumme für die Produktionsanlage sowie die Kosten für den Betrieb der Prozesse berechnet. Die wichtigsten Ergebnisse aus Kapitel 8 sind:

- Die Investitionssumme für die Produktionsanlage ist im Falle des CO₂-basierten Methanol-Prozesses beim höheren Betriebsdruck von 80 bar mit 406 Mio. € um 13 % geringer, als beim Betrieb bei 40 bar. Für den CO₂-basierten Dimethylether Prozess ist die Investitionssumme beim niedrigeren Betriebsdruck von 30 bar mit 22 Mio. € um 28 % geringer, als beim Betriebsdruck von 50 bar.
- Unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises in Höhe von 0,0035 €/kg_{CO2} sind die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten MeOH-Prozesses um das 3,3-fache und des CO₂-basierten DME-Prozesses um das 2,3-fache höher, als beim jeweiligen konventionellen Prozess.
- Eine Parität der Herstellkosten zwischen dem konventionellen und dem CO₂-basierten Prozess wird für Methanol bei einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,545 €/kg_{CO2} und für Dimethylether von 0,438 €/kg_{CO2} erreicht.
- Im Falle des CO₂-basierten Methanol-Prozesses liegen unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises die CO₂-Vermeidungskosten bei 0,541 €/kg_{CO2} und beim Dimethylether-Prozess bei 0,435 €/kg_{CO2}. Damit liegen die CO₂-Vermeidungskosten für die Herstellung von Methanol um das 90-fache und für die Synthese von Dimethylether um das fast 73-fache höher, als für die geologische Speicherung von CO₂ in Aquiferen.
- Damit CO₂-Vermeidungskosten von 0 €/kg_{CO2} erreicht werden können, müssen die Gestehungskosten für Wasserstoff, der über Elektrolyse betrieben mit Windstrom hergestellt wird, von 5,22 €/kg_{H2} im Falle der Methanol-Synthese auf 1,22 €/kg_{H2} und im Falle der Dimethylether-Synthese auf 1,76 €/kg_{H2} sinken.

Diese Ergebnisse konnten aus folgenden Betrachtungen und Vorgehensweisen ermittelt werden:

Für die CO₂-basierten Prozesse wurden jeweils zwei Fälle für einen unterschiedlichen Betriebsdruck der Anlage betrachtet, um den Einfluss des Druckes auf die Investitionssumme und die Herstellkosten zu untersuchen. Auf Basis der ermittelten spezifischen Herstellkosten wurde für den jeweiligen Fall mit den niedrigeren Herstellkosten der CO₂-basierten Prozesse, der Einfluss von verschiedenen CO₂-Zertifikatspreisen auf die Herstellkosten und die CO₂-Vermeidungskosten berechnet. Es wurde davon ausgegangen, dass für emittiertes CO₂ ein Preis in Form des CO₂-Zertifikates entrichtet, beziehungsweise für verbrauchtes CO₂ vergütet wird. Abschließend wurde für beide Prozesse abhängig vom CO₂-Zertifikatspreis dargestellt, wie weit zukünftig der Wasserstoffpreis mindestens sinken muss, um CO₂-Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg_{CO2} zu erreichen. Eine tabellarische Zusammenfassung der berechneten Ergebnisse aus Kapitel 8 ist in Tab. 81 dargestellt.

Beim CO₂-basierten Methanol-Prozess konnte gezeigt werden, dass der Betrieb des Prozesses bei 80 bar zu einer um etwa 13 % niedrigeren Investitionssumme für die Anlage führt als beim Betrieb bei 40 bar. Die höhere Investitionssumme bei 40 bar entsteht hauptsächlich durch den geringeren Reaktionsumsatz, da größere und somit teurere Wärmetauscher und Behälter für die Gas-Flüssigkeits-Trennung benötigt werden. Außerdem hat der Prozess bei 80 bar aufgrund des höheren Umsatzes einen geringeren Energiebedarf, sodass die spezifischen Herstellkosten um 1,5 % geringer ausfallen.

Tab. 81: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zur Wirtschaftlichkeitsberechnung aus Kapitel 8. VK = CO₂-Vermeidungskosten, Z_{CO2} = CO₂-Zertifikatspreis

	Methanol-Prozess			Dimethylether-Prozess		
	Konventionell	CO ₂ -basiert		Konventionell	CO ₂ -basiert	
		(80 bar)	(40 bar)		(50 bar)	(30 bar)
Kapazität	1,69 MT MeOH pro Jahr			48,6 kT DME pro Jahr		
Investitionssumme, Mio. €	364,7	406,15	464,44	6,81	30,39	22,01
Z _{CO2} , €/kg _{CO2}	Spez. Herstellkosten P, €/kg _{Produkt}					
0	0,33	1,108	1,125	0,715	1,755	1,665
0,0035	0,332	1,105		0,718		1,660
0,035	0,348	1,08		0,748		1,622
0,545	0,608	0,608		-		-
0,438	-	-		1,130		1,130
Z _{CO2} , €/kg _{CO2}	CO ₂ -Vermeidungskosten VK, €/kg _{CO2}					
0		0,545				0,438
0,0035		0,541				0,435
0,035		0,509				0,403
0,545		0				-
0,438		-				0
Z _{CO2} , €/kg _{CO2}	Wasserstoffpreis in €/kg für VK = 0 €/kg _{CO2}					
0		1,20				1,73
0,0035		1,22				1,76
0,035		1,46				2,01

Beim CO₂-basierten Dimethylether-Prozess ist die Investitionssumme der Produktionsanlage bei einem Betriebsdruck von 30 bar um etwa 28 % niedriger als bei einem Druck von 50 bar. Der Grund für die höhere Investitionssumme bei 50 bar liegt zum Großteil an der höheren Investitionssumme für die Kolonnen der Rohproduktaufbereitung sowie einem zusätzlich benötigten erdgasbefeuchten Dampferzeuger. Aufgrund der höheren Investitionssumme und des höheren Energiebedarfs des Prozesses durch die Rohproduktaufbereitung sind die Herstellkosten beim Betrieb von 50 bar um 5,4 % höher als bei 30 bar.

Die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses bei 80 bar und des Dimethylether-Prozesses bei 30 bar liegen unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises von 0,0035 €/kg_{CO₂} um das 3,3 beziehungsweise 2,3-fache höher als beim jeweiligen konventionellen Prozess. Auch unter der Annahme eines 10-fach höheren CO₂-Zertifikatspreises in Höhe von 0,035 €/kg_{CO₂} liegen die spezifischen Herstellkosten beim CO₂-basierten Methanol-Prozess noch um das 3,1-fache und beim DME-Prozess um das 2,2-fache höher als bei der konventionellen Produktion.

Eine Parität der Herstellkosten zwischen dem konventionellen und dem CO₂-basierten Prozess wird für Methanol bei einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,545 €/kg_{CO₂} und für Dimethylether von 0,438 €/kg_{CO₂} erreicht. Diese liegen jedoch etwa 125 bis 155-mal höher als der aktuelle Stand der CO₂-Zertifikatspreise. Als Differenz zwischen dem aktuellen und dem benötigten CO₂-Zertifikatspreis ergeben sich die CO₂-Vermeidungskosten. Im Falle des CO₂-basierten Methanol-Prozesses liegen diese unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises bei 0,541 €/kg_{CO₂} und beim Dimethylether-Prozess bei 0,435 €/kg_{CO₂}. Auch unter der Annahme eines 10-fach höheren CO₂-Zertifikatspreises sinken die Vermeidungskosten in beiden Fällen nur um 0,03 €/kg_{CO₂}. Obwohl die Herstellkosten des CO₂-basierten Dimethylether-Prozesses mit 1,66 €/kg_{DME} um etwa 0,55 €/kg höher liegen als beim Methanol-Prozess, sind die CO₂-Vermeidungskosten des Dimethylether-Prozesses geringer. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim CO₂-basierten Dimethylether-Prozess eine höhere CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Prozess als beim CO₂-basierten Methanol-Prozess erreicht wird.

Die CO₂-Vermeidungskosten für die Herstellung von Methanol sind um das 90-fache und für die Herstellung von Dimethylether um das fast 73-fache höher als beispielsweise für die geologische Speicherung von CO₂ in Aquiferen. Dies Werte ergeben sich daraus, dass bei der Ermittlung der CO₂-Bilanz der beiden CO₂-basierten Prozesse (siehe Kapitel 7.5 und 7.7) davon ausgegangen wurde, dass das als Rohstoff eingesetzte CO₂ durch chemische Wäsche aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerken abgetrennt wird (Kapitel 4.2.3). Alternativ könnte das CO₂ nach der Abtrennung im Kraftwerk auch direkt in geologischen Formationen gespeichert werden. Damit können unter den gegebenen Randbedingungen die CO₂-Vermeidungskosten der CO₂-basierten Methanol- und Dimethylether-Synthese direkt mit den Kosten für die geologische Speicherung verglichen werden. Nach einer Studie von McKinsey & Company [96] (siehe Kapitel 5.3.1) betragen

die CO₂-Vermeidungskosten für die geologische Speicherung von CO₂ in Aquiferen innerhalb Deutschlands 0,6 €/Cent/kg_{CO2}. Auch bei der Annahme eines 10-fach höheren CO₂-Zertifikatspreises ändert sich der Kostenunterschied nicht signifikant. Dementsprechend ist die Reduktion von CO₂-Emissionen durch die Synthese von Methanol und Dimethylether unter den gegebenen Randbedingungen keine wirtschaftlich umsetzbare Alternative zur Erdspeicherung, auch wenn diese in Deutschland umstritten und derzeit gesetzlich auf vorerst 4 Millionen Tonnen pro Jahr beschränkt ist [7]. Auch im Vergleich zu den durchschnittlichen CO₂-Vermeidungskosten alternativer Reduktionsoptionen (siehe Kapitel 5.3.1), wie dem Ausbau erneuerbarer Energien (3,2 €/Cent/kg_{CO2}) oder der Substitution von Braunkohle durch Erdgas (5 €/Cent/kg_{CO2}), stellt die Herstellung von Methanol und Dimethylether keine wirtschaftliche Alternative dar. Zudem müssen beim Vergleich der CO₂-basierten Prozesse mit diesen Reduktionsoptionen auch die Kosten für die CO₂-Abtrennung im Kraftwerk mit berücksichtigt werden.

Die hohen CO₂-Vermeidungskosten der CO₂-basierten Prozesse gegenüber den konventionellen Prozessen ergeben sich hauptsächlich aus den hohen Kosten für die Wasserstoffbereitstellung. Der benötigte Wasserstoff muss aus Elektrolyse, die mit regenerativem Strom betrieben wird, stammen, damit die CO₂-basierten Prozesse eine Netto-CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Prozess erreichen. Bei der Berechnung der Herstellkosten wurde in dieser Arbeit von mit Windstrom betriebener Elektrolyse mit einem auf Basis der Literatur festgelegten Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg_{H2} ausgegangen. Damit die CO₂-basierte Synthese von Methanol und Dimethylether als wirtschaftliche CO₂-Reduktionsoption bei CO₂-Vermeidungskosten von 0 €/kg_{CO2} genutzt werden kann, muss der Wasserstoffpreis im Falle der Methanol-Synthese auf 1,22 €/kg_{H2} und im Falle der Dimethylether-Synthese auf 1,76 €/kg fallen. Damit wird in Zukunft neben höheren CO₂-Zertifikatspreisen hauptsächlich die Preisentwicklung des durch Elektrolyse hergestellten Wasserstoffes ausschlaggebend für die wirtschaftliche Umsetzung der beiden CO₂-basierten Prozesse sein.

9 Diskussion

In Kapitel 6 wurden 123 CO₂-Nutzungsreaktionen erfasst und anhand von eigens definierten Kriterien bewertet sowie relativ zueinander eingeordnet. Anschließend erfolgte in Kapitel 7 für die Chemikalien Ameisensäure, Oxalsäure, Formaldehyd, Methanol, Harnstoff und Dimethylether, die die Kriterien am ehesten erfüllt haben, ein direkter Vergleich des potentiellen CO₂-basierten mit dem konventionellen Verfahren. Dabei konnte ermittelt werden, dass unter der Voraussetzung, dass der für die Reaktionen benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, Methanol mit 1,43 kg_{CO2}/kg_{MeOH} und Dimethylether mit 2,17 kg_{CO2}/kg_{DME} die höchste CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Verfahren erreicht. Für die CO₂-basierten sowie konventionellen Prozesse zur Herstellung von Methanol und Dimethylether wurden in Kapitel 8 die Herstellkosten berechnet. Dabei stellte sich heraus, dass die Herstellkosten des CO₂-basierten Prozesses für Methanol um das 3,3-fache und für Dimethylether um das 2,3-fache höher sind als beim entsprechenden konventionellen Prozess.

In diesem Kapitel werden ausschließlich die wichtigsten Zusammenhänge die sich bei der gemeinsamen Betrachtung aus Kapitel 6, 7 und 8 ergeben, diskutiert. Eine ausführliche Diskussion der Ergebnisse aus den einzelnen Kapiteln erfolgt jeweils am Ende dieser Kapitel selbst.

In den Kapiteln 6, 7 und 8 konnte unter anderem gezeigt werden, dass Wasserstoff als Co-Reaktand eine bedeutende Rolle hinsichtlich der CO₂-Bilanz sowie der Wirtschaftlichkeit der CO₂-Nutzungsreaktionen zukommt. Bei der Vorauswahl in Kapitel 6 sind unter den sechs Bulkchemikalien, die die Auswahlkriterien am ehesten erfüllten, fünf Reaktionen, bei denen CO₂ ausschließlich mit Wasserstoff zum Zielprodukt reagiert. Der Grund dafür ist, dass es sich bei den Zielprodukten um Moleküle mit einfacher Struktur wie Methanol handelt, die heute in großen Mengen produziert werden. Zusätzlich führt das geringe Molekulargewicht des Wasserstoffes dazu, dass eine hohe spezifische Masse an CO₂ als Rohstoff zur Synthese dieser Produkte eingesetzt werden kann. Außerdem reagiert in den meisten Fällen ein Teil der Sauerstoffatome des CO₂-Moleküls zu Wasser ab, was zusätzlich die eingesetzte spezifische Masse an CO₂ erhöht. Wie bereits in Kapitel 6 abgeschätzt wurde, konnte in Kapitel 7 unter anderem eindeutig gezeigt werden, dass die Herkunft des Wasserstoffes entscheidend für die Frage ist, ob die Nutzung von CO₂ als Rohstoff zu einer Reduktion von CO₂-Emissionen führen kann. Für die CO₂-basierten Prozesse der Herstellung von Methanol und Dimethylether konnte nachgewiesen werden, dass nur dann CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Prozessen eingespart werden können, wenn der Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird. Der Einsatz von Wasserstoff aus Erdgasreformierung führt hingegen zu höheren Emissionen als bei den konventionellen Prozessen. Ebenso kann die Herstellung von Harnstoff nur zu einer Netto-Reduktion von CO₂-Emissionen führen, wenn das für die Reaktion benötigte Ammoniak direkt aus Stickstoff und Wasserstoff hergestellt wird, wobei der Wasserstoff ebenfalls aus

Elektrolyse betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, stammen muss. Diese Randbedingung für die Herkunft des Wasserstoffes hat jedoch einen negativen Einfluss auf die wirtschaftliche Umsetzbarkeit der CO₂-basierten Prozesse. Wie in Kapitel 8 gezeigt wurde, haben die hohen Gestehungskosten für Wasserstoff aus Elektrolyseverfahren den größten Anteil daran, dass die spezifischen Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol-Prozesses und des Dimethylether-Prozesses 3,3 beziehungsweise 2,3-fach höher sind, als beim jeweiligen konventionellen Herstellungsprozess.

Bezogen auf Oxalsäure und Formaldehyd konnte in Kapitel 6 bei der Vorauswahl der Reaktionen anhand der eigens definierten Auswahlkriterien zunächst ein Potential zur Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess ermittelt werden. Erst bei der detaillierten Betrachtung von Reaktionsdrücken, Reaktionstemperaturen, erreichbaren Umsätzen und Selektivitäten konnte in Kapitel 7 dieses Potential nicht bestätigt werden. Dennoch steht die Vorauswahl in Kapitel 6 nicht im Widerspruch zu den Ergebnissen in Kapitel 7. Mittels der Bewertungskriterien erfolgte eine Vorauswahl aus den 123 erfassten Reaktionen bezüglich des CO₂-Reduktionspotentials und dem wirtschaftlichen Interesse, das die Industrie an den Produkten haben könnte. Dies wiederum diente zur Eingrenzung der Anzahl an betrachteten Stoffen für die darauffolgende detaillierte Analyse in Kapitel 7.

Die Relevanz der Auswahlkriterien aus Kapitel 6 konnte bei der Betrachtung der Ergebnisse aus den Kapiteln 7 und 8 bestätigt werden. So konnten die Auswahlkriterien „spezifisch eingesetzte Masse von CO₂ als Rohstoff“ beziehungsweise „CO₂-Verminderungspotential“ bereits eine Auskunft darüber liefern, wieviel CO₂ maximal spezifisch beziehungsweise absolut durch die CO₂-Nutzungsreaktionen vermieden werden kann. Erwartungsgemäß reduziert sich dieses Potential noch um die CO₂-Emissionen bedingt durch den Energie- und Rohstoffbedarf des Prozesses. Dies konnte in Kapitel 7 durch die simulationsgestützten Analysen gezeigt werden. Im Falle des CO₂-basierten Methanol-Prozesses konnten noch 67 %, im Falle von Dimethylether 63 % und im Fall von Harnstoff 40 % des ursprünglichen theoretischen Potentials erreicht werden. Dementsprechend können Reaktionen, die von vornherein ein hohes theoretisches CO₂-Vermeidungspotential aufweisen, auch nach Einbezug der energiebedingten Emissionen des Herstellungsprozesses und der benötigten Rohstoffe mit einer hohen Wahrscheinlichkeit zu einer Netto-Reduktion von CO₂-Emissionen beitragen. Ebenso konnte bereits bei der Vorauswahl in Kapitel 6 mit Hilfe des Auswahlkriteriums „relative Wertschöpfung“ anhand der Reaktionsgleichung abgeschätzt werden, ob die Rohstoffkosten den Handelspreis des Produktes bereits überschreiten und somit die Herstellkosten zwangsläufig oberhalb des Verkaufspreises liegen.

Obwohl die CO₂-basierten Synthesen von Methanol und Dimethylether in Kapitel 6 eine negative Wertschöpfung aufwiesen, wurden in Kapitel 8 die Herstellkosten dieser beiden Prozesse berechnet. Der Grund dafür war, dass diese eine hohe CO₂-Reduktion

gegenüber dem konventionellen Verfahren haben und die negative Wertschöpfung nicht zwangsläufig die Umsetzung der Prozesse verhindern muss. Die Vermeidung von CO₂ durch andere Technologien, wie beispielsweise die geologische Speicherung von CO₂ in Aquiferen oder die Substitution von Braunkohle durch Erdgas, ist ebenfalls mit zusätzlichen Kosten verbunden. Außerdem konnte in Kapitel 8 gezeigt werden, dass die Gestehungskosten des Wasserstoffes aus Elektrolyse, betrieben mit Windstrom, die auf Basis der Literatur mit 5,22 €/kg_{H₂} angesetzt wurden, maßgeblich die Herstellkosten und somit auch die CO₂-Vermeidungskosten bestimmen. Da zukünftig durch die Weiterentwicklung sowie den Ausbau der Wasserstoffelektrolyse mit einer Reduktion der Gestehungskosten gerechnet werden kann, können auch zukünftig, wie in Kapitel 8.1.5 und 8.2.5 gezeigt, die Herstellkosten beziehungsweise CO₂-Vermeidungskosten der CO₂-basierten Synthesen von Methanol und Dimethylether deutlich sinken.

10 Zusammenfassung

Um zukünftig die Ziele der Reduktion von CO₂-Emissionen zu erreichen, erfordert es eine Kombination zahlreicher Maßnahmen. Unter anderem beinhalten diese die Steigerung von Wirkungsgraden, den Ausbau von erneuerbaren Energien sowie die Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen von fossilen Kraftwerksprozessen und Industrieprozessen mit anschließender geologischer Speicherung. Die Speicherung von Kohlendioxid ist jedoch mit zusätzlichen Kosten und einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden sowie in Deutschland gesetzlich limitiert und gesellschaftlich umstritten. Alternativ kann das abgetrennte CO₂ auch als Rohstoff in der chemischen Industrie eingesetzt werden, sodass die Nachteile der geologischen Speicherung umgangen werden und gleichzeitig die chemische Industrie unabhängiger von fossilen Rohstoffen als Kohlenstoffquelle werden kann.

Ziel dieser Arbeit war es, aus den in der Literatur zahlreich beschriebenen CO₂-Nutzungsreaktionen diejenigen zu identifizieren, die das Potential aufweisen, zur Reduktion von CO₂-Emissionen beizutragen sowie die Wirtschaftlichkeit der großtechnischen Umsetzung zu ermitteln. Der Fokus lag dabei auf der chemischen Umsetzung von CO₂ zu organischen Produkten, durch die konventionell hergestellte Verbindungen substituiert werden können.

Auf Grundlage einer ausführlichen Literaturrecherche zur möglichen chemischen Umsetzung von CO₂ erfolgte eine Erfassung von 123 CO₂-basierten Reaktionen. Die aus den Reaktionen resultierenden Produkte konnten in 23 Bulkchemikalien und 100 Feinchemikalien unterteilt werden. In einer Vorbewertung wurden die Reaktionen beziehungsweise Produkte bezüglich des CO₂-Reduktionspotentials und des wirtschaftlichen Interesses, das die chemische Industrie an den resultierenden Produkten haben könnte, eingeordnet. Die Bewertung erfolgte dabei anhand von Auswahlkriterien, die speziell auf die Bulk- und Feinchemikalien angepasst wurden, um eine sensible Einordnung der Stoffe in eine Rangliste zu erreichen sowie die zugrundeliegende Qualität der Daten, auf deren Basis die Bewertung erfolgte, zu berücksichtigen. Folgende eigens entwickelte Kriterien wurden bei der Vorbewertung der Bulk- und Feinchemikalien betrachtet:

- | Bulkchemikalien | Feinchemikalien |
|--|--|
| ○ Spezifisch eingesetzte Masse von CO ₂ | ○ Spezifisch eingesetzte Masse von CO ₂ |
| ○ CO ₂ -Reduktionspotential | ○ Produktionsmengen der Stoffgruppen |
| ○ Relative Wertschöpfung | ○ Relative Wertschöpfung |
| ○ Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen | ○ Wissenschaftliche Relevanz |
| | ○ Technische Verfügbarkeit |

Dabei führten unter den Bulkchemikalien die CO₂-basierten Reaktionen zu Ameisensäure, Formaldehyd, Oxalsäure, Methanol, Harnstoff und Dimethylether sowie bei den Feinchemikalien zu Methylcarbammat, 3-Oxopentandicarbonsäure, 2-Imidazolidion und Ethylcarbammat die Ranglisten an.

Beim direkten Vergleich der Bulk- und Feinchemikalien stellte sich heraus, dass die Feinchemikalien kaum einen massenmäßigen Beitrag als Reduktionsoption von CO₂-Emissionen leisten können. Ursächlich hierfür ist, dass die 23 betrachteten Bulkchemikalien mit einer jährlichen Produktionsmenge von etwa 78 Mio. Tonnen innerhalb der Europäischen Union, unter Berücksichtigung der spezifisch eingesetzten Masse an CO₂, das Potential aufweisen, etwa 59 Mio. Tonnen CO₂ pro Jahr als Rohstoff zu verbrauchen. Dies entspricht ungefähr 1,3 % der THG-Emissionen der EU. Im Gegensatz dazu beträgt die Produktionsmenge für die 12 Stoffgruppen innerhalb der EU, in die die 100 betrachteten Feinchemikalien eingeordnet werden konnten, etwa 4,3 Mio. Tonnen pro Jahr. Dabei muss berücksichtigt werden, dass es sich bei den produzierten Mengen der Stoffgruppen nicht nur um die 100 betrachteten Feinchemikalien, sondern um alle innerhalb der 27 EU-Staaten produzierten Stoffe handelt, die diesen Stoffgruppen angehören. Unter Berücksichtigung, dass für die Synthese der betrachteten Feinchemikalien durchschnittlich 0,31 kg_{CO2}/kg_{Produkt} eingesetzt werden und unter der Annahme, dass die Produktionsmenge der 100 betrachteten Feinchemikalien gleich der 12 Stoffgruppen ist, könnten diese höchstens zu einer Reduktion von 0,029 % der THG-Emissionen innerhalb der EU beitragen.

Die Stärke der Feinchemikalien liegt in einer hohen relativen Wertschöpfung. Daher kann für chemische Betriebe, bei denen kleinere Mengen CO₂ freigesetzt werden, die Synthese von Feinchemikalien direkt vor Ort aufgrund der hohen erreichbaren Wertschöpfung von wirtschaftlichem Interesse sein.

Für die Bulkchemikalien Ameisensäure, Formaldehyd, Oxalsäure, Methanol und Dimethylether, die bei der Vorauswahl die Kriterien am ehesten erfüllt haben, erfolgte ein direkter Vergleich des CO₂-basierten mit dem konventionellen Verfahren. Für den Vergleich wurde zuerst anhand von Literaturdaten eine Abschätzung vorgenommen, ob die CO₂-basierten Reaktionen das Potential aufweisen, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen und somit zu einer Reduktion von Treibhausgasen beitragen können. Für die CO₂-basierte Synthese von Oxalsäure konnte dies aufgrund des hohen elektrischen Energiebedarfs für die Umsetzung der Reaktion ausgeschlossen werden. Ebenso wies die Synthese von Formaldehyd über die direkte Hydrierung von Kohlendioxid aufgrund des geringen Umsatzes zum Produkt kein Potential auf. Für die CO₂-basierte Synthese von Ameisensäure konnte das Potential aufgrund einer Vielzahl von möglichen Syntheserouten über unterschiedlichste Zwischenprodukte sowie der damit verbundenen hohen Anzahl an bereits in der Literatur vorgeschlagenen Prozessführungen nicht eindeutig geklärt werden. Eine detaillierte Prozesssimulation der bereits existierenden Verfahren war aufgrund fehlender physikalischer und chemischer Daten der komplexen Reaktionssysteme im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Die CO₂-Synthesen von Methanol und Dimethylether wiesen aufgrund ähnlicher Reaktionsparameter und hohen erreichbaren Umsätzen beide das Potential auf, CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen.

Durch die literaturgestützten Abschätzungen des Potentials der CO₂-basierten Reaktionen gegenüber dem konventionellen Verfahren CO₂-Emissionen einzusparen, zeigte sich, dass Oxalsäure und Formaldehyd, die als ideale CO₂-Nutzungsreaktionen ermittelt wurden, nach dem heutigen Stand der Forschung gegenüber dem konventionellen Prozess zu keiner Reduktion von CO₂-Emissionen führen.

Für die CO₂-basierten Reaktionen von Methanol und Dimethylether, die das Potential aufwiesen CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einzusparen, erfolgte ein simulationsgestützter Vergleich mit den konventionellen Verfahren. Der Fokus des Vergleichs lag dabei auf CO₂-Emissionen, die bei der Herstellung der Produkte unter Berücksichtigung der Emissionen für die Bereitstellung von Betriebsmitteln und Rohstoffen anfallen. Bei der Erstellung der CO₂-Bilanzen wurde auf die in Kapitel 4 ermittelten und berechneten spezifischen Emissionen der Strom-, Wärme-, Wasserstoff- und Kohlendioxidbereitstellung zurückgegriffen. Zudem wurde die Herstellung von Harnstoff bezüglich der energie- und stoffbezogenen CO₂-Emissionen analysiert. Der Vergleich mit einem alternativen Verfahren blieb aus, da Harnstoff bereits großtechnisch ausschließlich über CO₂ hergestellt wird. Aus den Analysen und Simulationen der Prozesse ergaben sich folgende Erkenntnisse:

Der Vergleich des CO₂-basierten mit den konventionellen Herstellungsverfahren von **Methanol** ergab, dass der CO₂-basierte Prozess CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen kann. Die Analyse der konventionellen Herstellung von Methanol über Erdgas nach der Lurgi-MegaMethanol Technologie ergab, dass die spezifischen CO₂-Emissionen des Prozesses bei 511 g_{CO2}/kg_{MeOH} liegen. Für die CO₂-basierte Synthese von Methanol konnte ein großtechnischer Prozess entwickelt und simuliert werden, der unter der Voraussetzung, dass der für die Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt und mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, zu einer Netto-CO₂-Reduktion von 918 g_{CO2}/kg_{MeOH} führt. Die Netto-CO₂-Reduktion beinhaltet dabei alle CO₂-Emissionen, die bei der Deckung des Rohstoff- und Energiebedarfs des Prozesses emittiert werden, abzüglich des CO₂, das als Rohstoff eingesetzt wird. Damit kann durch die Herstellung von Methanol über Kohlendioxid eine CO₂-Reduktion in Höhe von 1428 g_{CO2}/kg_{MeOH} gegenüber dem konventionellen Prozess erreicht werden. Unter Berücksichtigung der EU-Jahresproduktion von Methanol kann die vollständige Substitution des konventionellen durch den CO₂-basierten Prozess zu einer Reduktion der THG-Emissionen in Höhe von 0,056 % innerhalb der EU führen. Wenn der benötigte Wasserstoff für den CO₂-basierten Prozess jedoch auf konventionelle Weise über Erdgasreformierung hergestellt wird, emittiert dieser trotz des Verbrauchs von Kohlendioxid als Rohstoff 766 g_{CO2}/kg_{MeOH} und würde somit zu einem weiteren Anstieg der THG-Emissionen führen.

Die Analyse des **Harnstoff**-Prozesses ergab, dass dieser Prozess mit einem jährlichen CO₂-Einsatz als Rohstoff von rund 40 Mio. Tonnen zwar der größte Konsument von Kohlendioxid innerhalb der EU ist, aber nicht zur Reduktion von CO₂-Emissionen beiträgt. Unter Berücksichtigung der Betriebsmittel und Rohstoffe werden bei der Herstellung jährlich rund 30 Mio. Tonnen CO₂ freigesetzt. Als Ursache für den höheren CO₂-Ausstoß im Vergleich zum genutzten CO₂ konnte die Ammoniakbereitstellung identifiziert werden. Bei der Ammoniakherstellung nach dem konventionellen Verfahren über Erdgas werden 1,87 kg_{CO2} pro Kilogramm produziertem Ammoniak freigesetzt. Als Alternative für die Ammoniak-Herstellung wurde eine abgeänderte Form des konventionellen Prozesses, der die direkte Synthese von Ammoniak über Wasserstoff und Stickstoff ermöglicht, entworfen und simuliert. Unter der Voraussetzung, dass der für die Synthese benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, stammt und der benötigte Stickstoff aus der kryogenen Luftzerlegung kommt, kann der Harnstoff-Prozess zu einer Netto-CO₂-Reduktion von 290 g_{CO2}/kg_{Harnstoff} beziehungsweise von 16 Mio. Tonnen pro Jahr führen und somit 46 Mio. Tonnen CO₂ gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen. In diesen Fall kann die Harnstoffsynthese zu einer Reduktion von etwa 1 % der THG-Emissionen innerhalb der EU beitragen.

Das CO₂-basierte **Dimethylether** Herstellungsverfahren kann CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess einsparen. Voraussetzung ist, dass der für die Reaktion benötigte Wasserstoff aus Elektrolyse stammt und der dazu benötigte Strom aus regenerativen Energien bereitgestellt wird. Die Simulation des konventionellen Herstellungsprozesses von Dimethylether über die Dehydratisierung von Methanol ergab, dass die spezifischen Emissionen des Prozesses unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Betriebsmittel und eingesetzten Rohstoffe bei 948 g_{CO2}/kg_{DME} liegen. Zur Ermittlung der spezifischen CO₂-Emissionen, die bei der CO₂-basierten DME-Synthese anfallen, wurde ein Prozess für die großtechnische Umsetzung entworfen und mittels Prozesssimulation bezüglich des Energie- und Rohstoffbedarfs bewertet. Auf Basis der ermittelten Daten konnte unter Berücksichtigung der CO₂-Emissionen der Betriebsmittel sowie der eingesetzten Rohstoffe, für den Fall, dass der Wasserstoff aus Elektrolyse stammt, die mit Strom aus erneuerbaren Energien betrieben wird, eine Netto-CO₂-Reduktion von 1220 g_{CO2}/kg_{DME} berechnet werden. Somit kann die Substitution des konventionellen durch den CO₂-basierten Prozess zu einer CO₂-Reduktion in Höhe von 2168 g_{CO2}/kg_{DME} beitragen. Unter Berücksichtigung der EU-Produktionsmenge kann eine vollständige Substitution der konventionellen Prozesse durch den CO₂-basierten Prozess zu einer Reduktion der THG-Emissionen in Höhe von 0,0026 % innerhalb der EU führen. Stammt der Wasserstoff jedoch aus Reformierung von Erdgas, emittiert der CO₂-basierte DME-Prozess unter Berücksichtigung der Emissionen, die bei der Wasserstoffherstellung anfallen, 1145 g_{CO2}/kg_{DME} und damit 197 g_{CO2}/kg_{DME} mehr, als der konventionelle Prozess.

Anhand der Simulationen der eigens entwickelten CO₂-basierten Prozesse konnte nachgewiesen werden, dass diese eine großtechnische Umsetzung der betrachteten

CO₂-basierten Reaktionen ermöglichen. Durch den Vergleich mit den konventionellen Prozessen stellte sich heraus, dass die CO₂-basierten Prozesse nur zu einer Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber dem konventionellen Prozess führen, wenn der als Co-Reaktand eingesetzte Wasserstoff aus Elektrolyse, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, bereitgestellt wird. Damit ist die Herstellungsweise des Wasserstoffes entscheidend dafür, ob der CO₂-Nutzungsprozess als CO₂-Reduktionsoption fungieren kann oder sogar mehr CO₂ emittiert als der konventionelle Prozess. Außerdem ergab sich aus der Analyse der Harnstoff-Synthese, dass dieser Prozess, obwohl er als Vorbild für die großtechnische Nutzung von CO₂ gilt, mehr CO₂ emittiert als beim Prozess gebunden wird. Damit der Harnstoff-Prozess eine negative CO₂-Bilanz erreicht, müsste auch hier der für die Synthese des Ammoniaks benötigte Wasserstoff aus der Elektrolyse von Wasser, betrieben mit Strom aus erneuerbaren Energien, stammen.

Für die zukünftige Umsetzung eines CO₂-basierten Prozesses ist neben der Möglichkeit CO₂-Emissionen zu reduzieren auch die wirtschaftliche Umsetzbarkeit von Bedeutung. Daher wurden für Methanol und Dimethylether, die die größte Reduktion von CO₂-Emissionen gegenüber den konventionellen Herstellungsverfahren aufweisen, die Herstellkosten des CO₂-basierten und konventionellen Prozesses berechnet und miteinander verglichen. Unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises von 0,0035 €/kg_{CO₂} liegen die Herstellkosten des CO₂-basierten Methanol- und Dimethylether-Prozesses mit 1,1 €/kg_{MeOH} um das 3,3-fache beziehungsweise mit 1,7 €/kg_{DME} um das 2,3-fache höher als beim jeweiligen konventionellen Herstellungsverfahren. Selbst unter der Annahme eines zukünftig 10-fach höheren CO₂-Zertifikatspreises liegen die spezifischen Herstellkosten beim CO₂-basierten Methanol-Prozess noch um das 3,1-fache und beim DME-Prozess um das 2,2-fache höher als beim konventionellen Prozess. Erst ab einem CO₂-Zertifikatspreis von 0,545 €/kg_{CO₂} im Falle von Methanol und 0,438 €/kg_{CO₂} im Falle von Dimethylether besteht eine Parität der Herstellkosten zwischen dem CO₂-basierten und konventionellen Prozess. Diese liegen jedoch etwa 125 bis 155-mal höher als die derzeitigen CO₂-Zertifikatspreise. Als Differenz zwischen dem aktuellen Zertifikatspreis und dem benötigten CO₂-Zertifikatspreis ergeben sich die CO₂-Vermeidungskosten. Im Falle des CO₂-basierten Methanol-Prozesses liegen diese unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises bei 0,541 €/kg_{CO₂} und beim Dimethylether-Prozess bei 0,435 €/kg_{CO₂}.

Für die CO₂-basierten Prozesse wurde davon ausgegangen, dass das als Rohstoff eingesetzte CO₂ aus dem Rauchgas von fossilen Kraftwerksprozessen stammt. Alternativ könnte das CO₂ nach der Abtrennung im Kraftwerk auch direkt in geologischen Formationen gespeichert werden. Damit können unter den gegebenen Randbedingungen die CO₂-Vermeidungskosten der CO₂-basierten Methanol- und Dimethylether-Synthese direkt mit den Kosten für die geologische Speicherung verglichen werden. Nach einer Studie von McKinsey & Company betragen die CO₂-Vermeidungskosten für die geologische Speicherung von CO₂ in Aquiferen innerhalb Deutschlands 0,6 €/Cent/kg_{CO₂}.

Damit liegen die Kosten für die Vermeidung von CO₂ über die Synthese von Methanol unter Berücksichtigung des aktuellen CO₂-Zertifikatspreises um das 90-fache und für die Synthese von Dimethylether um das fast 73-fache höher. Die CO₂-basierte Synthese von Methanol und Dimethylether stellt somit keine wirtschaftliche Alternative gegenüber der geologischen Speicherung von CO₂ dar. Auch im Vergleich zu den durchschnittlichen CO₂-Vermeidungskosten alternativer Reduktionsoptionen, wie dem Ausbau erneuerbarer Energien (3,2 €/Cent/kg_{CO2}) oder der Substitution von Braunkohle durch Erdgas (5 €/Cent/kg_{CO2}), ist die Herstellung von Methanol und Dimethylether keine wirtschaftliche Alternative zur Einsparung von CO₂. Zum Vergleich der CO₂-basierten Prozesse mit diesen Reduktionsoptionen, sind zusätzlich die Kosten für die CO₂-Abtrennung im Kraftwerk mit zu berücksichtigen.

Die hohen CO₂-Vermeidungskosten bei der CO₂-basierten Synthese von Methanol und Dimethylether sind hauptsächlich auf die hohen Rohstoffkosten für die Wasserstoffbereitstellung zurückzuführen. Der Wasserstoff muss aus Elektrolyse, die mit regenerativem Strom betrieben wird, stammen, damit die CO₂-basierten Prozesse eine Netto-CO₂-Reduktion gegenüber dem konventionellen Prozess erreichen. Bei der Berechnung der Herstellkosten wurde in dieser Arbeit von mit Windstrom betriebener Elektrolyse und mit einem auf Basis der Literatur festgelegten Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg_{H2} ausgegangen. Damit die CO₂-basierte Synthese von Methanol und Dimethylether als CO₂-Reduktionsoption ohne die Entstehung von CO₂-Vermeidungskosten genutzt werden kann, muss der Wasserstoffpreis im Falle der Methanol-Synthese auf 1,22 €/kg_{H2} und im Falle der Dimethylether-Synthese auf 1,76 €/kg sinken. Damit wird in Zukunft neben höheren CO₂-Zertifikatspreisen hauptsächlich die Preisentwicklung des durch Elektrolyse hergestellten Wasserstoffes ausschlaggebend für die wirtschaftliche Umsetzung der beiden CO₂-basierten Prozesse sein.

Für die zukünftige chemische Nutzung von Kohlendioxid als CO₂-Reduktionsoption eignet sich aufgrund der hohen Produktionsmengen hauptsächlich die Herstellung von Bulkchemikalien. Dabei müssen die Reaktionen für eine erfolgreiche und wirtschaftliche Umsetzung mit hochreaktiven Co-Reaktanden durchgeführt werden, deren Herstellungsprozesse preiswert sind und gleichzeitig geringe CO₂-Emissionen aufweisen. Die Synthesen von Feinchemikalien können zwar keinen großen Beitrag zur Reduktion von CO₂-Emissionen leisten, weisen jedoch großes Potential für eine wirtschaftliche Umsetzung auf. Die in dieser Arbeit vorgestellte Systematik, bei der sowohl die CO₂-Bilanz als auch die Wirtschaftlichkeit von CO₂-basierten Prozessen und konventionellen Prozessen verglichen wurde, kann zukünftig auf weitere CO₂-Nutzungsreaktionen angewandt werden, um geeignete Prozesse zu identifizieren. Die aufgelisteten und eingeordneten CO₂-basierten Reaktionen aus Kapitel 6 sollen dabei als Ausgangspunkt für weitere Analysen dienen.

11 Literatur

1. *World Energy Outlook 2012*, 2012, Paris: International Energy Agency, ISBN: 978-92-64-18084-0.
2. *World Energy Outlook 2010*, 2010, Paris: International Energy Agency, ISBN: 978-92-64-18084-0.
3. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, in *Summary for Policymakers* 2013, Intergovernmental Panel on Climate Change.
4. Stern, N., *The Economics of Climate Change-The Stern Review*, 2007, Cambridge University Press: Cambridge
5. Stolten, D. and V. Scherer, eds. *Efficient Carbon Capture for Coal Power Plants*. 2011, WILEY-VCH: Weinheim, ISBN: 978-3-527-33002-7.
6. *Technology Roadmap-Carbon Capture and Storage*, 2013, International Energy Agency: Frankreich.
7. *Gesetz zur Demonstration der dauerhaften Speicherung von Kohlendioxid (Kohlendioxid-Speicherungsgesetz - KSpG)*, 17.08.2013, Bundesanzeiger Verlag: <http://www.bmwi.de/BMWi/Redaktion/PDF/Gesetz/gesetzentwurf-ccs-08-2012,property=pdf,bereich=bmwi2012,sprache=de,rwb=true.pdf>.
8. Europäische Kommission: *Eurostat: CO₂-Emissionen in Deutschland gestiegen*. http://ec.europa.eu/deutschland/press/pr_releases/11418_de.htm, Zugriff: 29.05.2013.
9. Kember, M.R., A. Buchard, and C.K. Williams, *Catalysts for CO₂/epoxide copolymerisation*. Chem. Commun., 2011. **47**: p. 141-163.
10. Aresta, M. and A. Dibenedetto, *Utilisation of CO₂ as chemical feedstock: opportunities and challenges*. Dalton Trans. , 2007. **28**: p. 2975-2992.
11. Carus, M. *An overview on conventional and innovative use of carbon dioxide and economical aspects for new options for CO₂ utilization*. in *CO₂ as chemical feedstock-a challenge for sustainable chemistry*. 2012. Haus der Technik, Essen (Germany).
12. Ausfelder, F. and A. Bazzanella, *Diskussionspapier Verwertung und Speicherung von CO₂*, 2008, DECHEMA e.V.
13. Aresta, M., *Carbon Dioxide as Chemical Feedstock*, ed. M. Aresta, 2010, Weinheim: WILEY-VCH, ISBN: 978-3-527-32475-0.
14. *Technology Roadmap-Energy and GHG Reduction in the Chemical Industry via Catalytic Processes*, 2013, International Energy Agency: Frankreich.
15. Meessen, J.H., *Urea*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
16. Mikkelsen, M., M. Jorgensen, and F.C. Krebs, *The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide*. Energy & Environmental Science, 2010. **3**(1): p. 43-81.
17. Pontzen, F., et al., *CO₂-based methanol and DME - Efficient technologies for industrial scale production*. Catal. Today, 2011. **171**(Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved.): p. 242-250.
18. Carbon Recycling International: *First Commercial Plant*. http://www.carbonrecycling.is/index.php?option=com_content&view=article&id=14&Itemid=8&lang=en, Zugriff: 10.10.2013.

19. Quadrelli, E., G. Centi, and J.-L. Dulpan, *Carbon Dioxide Recycling: Emerging Large-Scale Technologies with Industrial Potential*. ChemSusChem, 2011. **4**: p. 1194-1215.
20. Boullard, O., H. Leblanc, and B. Besson, *Salicylic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
21. Asahi Kasei Chemical Corporation: *Phosgene-free polycarbonate process*. <http://www.asahi-kasei.co.jp/chemicals/en/license/page01.html>, Zugriff: 20.10.2013.
22. Federsel, C., R. Jackstell, and M. Beller, *State-of-the-Art Catalysts for Hydrogenation of Carbon Dioxide*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(36): p. 6254-6257.
23. Sakakura, T., J.-C. Choi, and H. Yasuda, *Transformation of Carbon Dioxide*. Chemical Reviews, 2007. **107**(6): p. 2365-2387.
24. Elschenbroich, C., *Organometallchemie*, 2008, Wiesbaden: B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, ISBN: 978-3-8351-0167-8.
25. Leitner, W., *The coordination chemistry of carbon dioxide and its relevance for catalysis: a critical survey*. Coordination Chemistry Reviews, 1996. **153**(0): p. 257-284.
26. Cokoja, M., et al., *Umwandlung von Kohlendioxid mit Übergangsmetall-Homogenkatalysatoren: eine molekulare Lösung für ein globales Problem?* Angewandte Chemie, 2011. **123**(37): p. 8662-8690.
27. Behr, A., *Kohlendioxid als alternativer C1-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe*. Angewandte Chemie, 1988. **100**(5): p. 681-698.
28. Vollhard, P. and N. Schore, *Organische Chemie-vierte Auflage*, 2005, Weinheim: Wiley-VCH, ISBN: 978-3-527-31380-8.
29. Inoue, S. and N. Yamazaki, *Organic and Bio-organic Chemistry of Carbon Dioxide*, 1982, Japan: Kodansha Scientific Books, ISBN: 0 0470 27309-7.
30. Correa, A. and R. Martín, *Metal-Catalyzed Carboxylation of Organometallic Reagents with Carbon Dioxide*. Angewandte Chemie International Edition, 2009. **48**(34): p. 6201-6204.
31. Xiadoing, X. and J.A. Moulijn, *Mitigation of CO₂ by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products*. Energy & Fuels, 1996. **10**: p. 305-325.
32. Braunstein, P. and D. Matt, *Reaction of Carbon Dioxide with Carbon-Carbon Bond Formation Catalyzed by Transition-Metal Complexes*. Chem. Rev., 1988. **88**: p. 747-764.
33. Sasaki, Y., Y. Inoue, and H. Hashimoto, *Reaction of carbon dioxide with butadiene catalysed by palladium complexes. Synthesis of 2-ethylidenehept-5-en-4-olide*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1976(15): p. 605-606.
34. Pillai, S.M. and R. Ohnishi, *Mechanistic Study of Cyxloaddition of Carbon Dioxide to Propyne over Supported Rh₄ and Fex Rhy Carbonyl Cluster*. React. Kinet. Catal. Lett., 1992. **48**(1): p. 201-208.
35. Hoekman, S.K., et al., *CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen*. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. **4**(1): p. 44-50.

36. North, M., P. Villuendas, and C. Young, *Inter- and intramolecular phosphonium salt cocatalysis in cyclic carbonate synthesis catalysed by a bimetallic aluminium(salen) complex*. Tetrahedron Letters, 2012. **53**: p. 2736-2740.
37. Tomishige, K., et al., *Catalytic performance and properties of ceria based catalysts for cyclic carbonate synthesis from glycol and carbon dioxide*. Green Chemistry, 2004. **6**(4): p. 206-214.
38. Tundo, P. and M. Selva, *The Chemistry of Dimethyl Carbonate*. Accounts of Chemical Research, 2002. **35**(9): p. 706-716.
39. Keller, N., G. Rebmann, and V. Keller, *Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010. **317**(1-2): p. 1-18.
40. Pacheco, M.A. and C.L. Marshall, *Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and Its Characteristics as a Fuel Additive*. Energy & Fuels, 1997. **11**(1): p. 2-29.
41. Eni Polymeri Europa: *Dimethylcarbonate-Proprietary Process Technologie*. http://www.eni.com/en_IT/attachments/azienda/attivita-strategie/petrochimica/licensing/Dimethylcarbonate-fl-lug09.pdf, Zugriff: 06.05.2013.
42. Klaus, S., et al., *Recent advances in CO₂/epoxide copolymerization—New strategies and cooperative mechanisms*. Coordination Chemistry Reviews, 2011. **255**(13-14): p. 1460-1479.
43. Sun, X.-K., et al., *Mechanistic Insight into Initiation and Chain Transfer Reaction of CO₂/Cyclohexene Oxide Copolymerisation Catalyzed by Zinc-Cobalt Double Metal Cyanide Complex Catalysts*. Polymer Chemistry, 2012. **50**: p. 2924-2934.
44. Lee, S.H., et al., *Preparation of thermoplastic polyurethanes using in situ generated poly(propylene carbonate)-diols*. Polymer Chemistry, 2012. **3**(5): p. 1215-1220.
45. Yamazaki, N. and F. Higashi, *Carbonylation of Amines with Carbon Dioxid Under Atmospheric Conditions*. Tetrahedron Letters, 1974. **13**: p. 1191-1194.
46. YAMAZAKI, N. and T. IGUCHI, *Studies on Reactions of the N-Phosphonium Salts of Pyridines-XV*. Tetrahedron, 1975. **31**: p. 3031-3034.
47. Wu, C., H. Cheng, and R. Liu, *Synthesis of urea derivatives from amines and CO₂ in the absence of catalyst and solvent*. The Royal Society of Chemistry, Green Chem., 2010. **12**: p. 1811-1816.
48. Honda, M., et al., *Heterogeneous CeO₂ catalyst for the one-pot synthesis of organic carbamates from amines, CO₂ and alcohols*. Green Chem., 2011. **13**: p. 3406-3413.
49. Zheng, S., et al., *A novel and efficient (NHC)Cu^I (NHC = N-heterocyclic carbene) catalyst for the oxidative carbonylation of amino compounds*. Tetrahedron Letters, 2007. **48**: p. 5883-5886.
50. Saylik, D., M.J. Horvath, and P.S. Elmes, *Preparation of Isocyanates from Primary Amines and Carbon Dioxide Using Mitsunobu Chemistry*. J. Org. Chem, 1999. **64**: p. 3940-3946.
51. Ihata, O., Y. Kayaki, and T. Ikariya, *Aliphatic Poly(urethane-amine)s Synthesized by Copolymerization of Aziridines and Supercritical Carbon Dioxide*. Macromolecules, 2005. **38**(15): p. 6429-6434.

52. Mimura, N., et al., *Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide*. Catalysis Today, 1998. **45**(1–4): p. 61–64.
53. Icha, P., *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2012*, 07/2013, Umwelt Bundesamt: <http://www.uba.de/uba-medien/4488.html>.
54. Forschungsstelle für Energiewirtschaft e.V.: *Basisdaten zur Bereitstellung elektrischer Energie*. www.ffe.de, Zugriff: 10.03.2014.
55. Wagner, H.-J. and M.K. Koch, *CO₂-Emissionen der Stromerzeugung- Eine ganzheitlicher Vergleich verschiedener Techniken*. BWK, 2007. **59**(10): p. 44–52.
56. Statista GmbH: *CO₂-Emissionen bei der Stromerzeugung in Deutschland nach Art der Erzeugung im Jahr 2010* <http://de.statista.com/statistik/daten/studie/233868/umfrage/co2-emissionen-bei-der-stromerzeugung-nach-erzeugungsart/>, Zugriff: 04.04.2013
57. Hopp, V., *Grundlagen der Chemischen Technologie*, 2001, Weinheim: WILEY-VCH, ISBN: 3-527-29998-X.
58. Verein Deutscher Ingenieure VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen (GVC), *VDI-Wärmeatlas*. Vol. 10. 2006, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN: 978-3-540-25504-8.
59. Hirschberg, H.G., *Handbuch-Verfahrenstechnik und Anlagenbau*, 1999, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, ISBN: 3-540-60623-8.
60. Gecko Instruments GmbH: *Gasanalyse Erdgas Nordsee H*. http://gecko-instruments.de/media/Erdgaszusammensetzung/Erdgas_Nordsee_H.pdf, Zugriff: 07.03.2013.
61. Langeheinecke, K., P. Jany, and G. Thieleke, *Thermodynamik für Ingenieure*. Ein Lehr- und Arbeitsbuch für das Studium, 2011: Vieweg+Teubner Verlag, ISBN: 978-3-8348-1356-5.
62. Fritsche, U.R. and J. Herling, *Energie- und Klimabilanz von Erdgas aus unkonventionellen Lagerstätten im Vergleich zu anderen Energiequellen*, 2012, Institut für angewandte Ökologie e.V.; Internationales Institut für Nachhaltigkeitsanalysen- und strategien GmbH (IINAS): Darmstadt.
63. *Hydrogen Production & Distribution*, in *IEA Energy Technology Essentials*, 2007, International Energy Agency.
64. Häussinger, P., R. Lohmüller, and A.M. Watson, *Hydrogen*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
65. The Linde Groupe: *Hydrogen*. http://www.linde-engineering.com/internet.global.lindeengineering.global/en/images/H2_1_1_e_12_150dpi19_4258.pdf, Zugriff: April.2013.
66. Töpler, J. and J. Lehmann, eds. *Wasserstoff und Brennstoffzelle-Technologien und Marktperspektiven*. Kosten der Wasserstoffbereitstellung im Versorgungssystem auf Basis erneuerbarer Energien, ed. T. Grubbe and B. Höhle, 2014, Springer Vieweg: Berlin, Heidelberg, ISBN: 978-3-642-37415-9.
67. ELB Elektrolysetechnik GmbH: *Druckelektrolyse*. http://elektrolyse.de/wordpress/?page_id=38&lang=de, Zugriff: 25.02.2014.
68. Kost, C., J.N. Mayer, and J. Thomsen, *Stromgestehungskosten Erneuerbare Energien*, 2013, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE.

69. Metz, B., et al., *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, 2007, Intergovernmental Panel on Climate Change.
70. Appl, M., *Ammonia*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
71. Kuckshinrichs, W., et al., *Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂*. Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Energie & Umwelt, 2010. **60**.
72. Notz, R., et al., *CO₂-Abtrennung für fossil befeuerte Kraftwerke*. Chemie Ingenieur Technik, 2010. **82**(10): p. 1639-1653.
73. Zhao, L., et al., *Cascaded Membrane Processes for Post-Combustion CO₂ Capture*. Chemical Engineering Technology, 2012. **35**(3): p. 1-9.
74. *Konzeptstudie: Referenzkraftwerk Nordrhein-Westfalen (RW-NRW)*, 2004, VGB Power Tech e.V.: Essen.
75. Nazarko, J. and A. Otto, *Einfluss der Betriebsparameter der CO₂-Abtrennung mittels MEA-Wäsche auf den Regenerationsenergiebedarf*, in *Kraftwerkstechnik-Sichere und nachhaltige Energieversorgung*, M. Beckmann and A. Hurtado, Editors., 2011, TK Verlag Thomé-Kozmiensky: Neuruppin. p. 183-198, ISBN: 978-3-935317-72-6.
76. Broschüre: *Ammonia*. http://www.thyssenkrupp-uhde.de/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_5.pdf Zugriff: 10.08.2013. ThyssenKrupp Uhde.
77. *DIN Deutsches Institut für Normen e.V., Umweltmanagement-Ökobilanz, EN ISO 14044:2006*, in *Anforderungen und Anleitung 2006*, Beuth Verlag GmbH: Berlin.
78. CO2Now: *Earth's CO₂ Home Page*. <http://co2now.org>, Zugriff: 03.03.2014.
79. Gebald, C. *CO₂ Supply through Direct Air Capture*. in *Conference on CO₂ as Feedstock for Chemistry and Polymers Essen*. 2013. Essen: Climeworks.
80. Gebald, C., et al., *Amine-Based Nanofibrillated Cellulose As Adsorbent for CO₂ Capture from Air*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(20): p. 9101-9108.
81. Turton, R., R.C. Bailie, and W.B. Whiting, *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, 2012, USA: Pearson Education, Inc., ISBN: 978-0-13-261812-0.
82. *Economic Indicators*. http://www.chemeng.queensu.ca/courses/CHEE332/files/CEPCI_2014.pdf, Zugriff: 10.03.2014.
83. Moneysam Wechselkurse: *Currency Langzeit- Wechselkurzdigramm von Euro nach US Dollar*. <http://www.moneysam.de/diagramm/euro/usdollar/all.htm>, Zugriff: 10.03.2014.
84. Perry, R.H. and D.W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 1997: McGraw-Hill, ISBN: 978-0070498419.
85. Lauterbach Verfahrenstechnik: *Vertikaler Schwerkraftabscheider* <http://www.lv-soft.com/software/fachbereiche/abscheider/index.htm>, Zugriff: 15.03.2014.
86. Hertwig, K. and L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik-Berechnung, Auslegung und Betrieb chemischer Reaktoren*, 2007, München: Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, ISBN: 978-3-486-57798-3.
87. Plinke, W. and M. Rese, *Industrielle Kostenrechnung*, 2005, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, ISBN: 3-540-23705-4.

88. Erdmann, G. and P. Zweifel, *Energieökonomik. Theorie und Anwendung*, 2008, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, ISBN: 978-3-642-12777-9.
89. *Kapitalkostenstudie 2013, Konjunktur im Wandel - Kapitalkosten auch?*, 2013, KPMG AG Wirtschaftsprüfungsgesellschaft.
90. Statista: *Durchschnittlicher Jahresurlaub und staatlichen Feiertage in Europa im Jahr 2010*
<http://de.statista.com/statistik/daten/studie/197069/umfrage/urlaubstage-und-feiertage-in-europa/>, Zugriff: 05.02.2014
91. Statista: *Techniker Krankenkasse-Deutsche Arbeitnehmer trauen sich wieder krank zu sein.* <http://de.statista.com/infografik/1737/arbeitslosigkeit-vs-krankheitstage/>, Zugriff: 05.02.2014
92. Statistisches Bundesamt: *Bruttomonatsverdienste der vollzeitbeschäftigten Arbeitnehmer in der Chemieindustrie in Deutschland in den Jahren 2000 bis 2012 (in Euro)*.
<http://de.statista.com/statistik/daten/studie/203407/umfrage/bruttomonatsverdienst-e-der-vollzeitbeschaeftigten-arbeitnehmer-in-der-chemischen-industrie-in-deutschland/>, Zugriff: 02.04.2014
93. Statistisches Bundesamt: *Arbeitskostenerhebung*.
<https://www.destatis.de/DE/ZahlenFakten/GesamtwirtschaftUmwelt/VerdiensteArbeitskosten/ArbeitskostenLohnnebenkosten/Tabellen/StrukturKostenart.html;jsessionid=02F67E5989276F5E3F1F1CDD62546BDD.cae1>, Zugriff: 02.04.2014.
94. Statistisches Amt der Europäischen Union (EUROSTAT): *Energiestatistik - Preise Elektrizität für Industrieabnehmer, ab 2007 - halbjährliche Daten*
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search_database, Zugriff: 23.07.2014
95. Statistisches Amt der Europäischen Union (EUROSTAT): *Energiestatistik - Preise Gas für Industrieabnehmer, ab 2007 - halbjährliche Daten*.
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/statistics/search_database, Zugriff: 23.07.2014
96. *Kosten und potenziale der Vermeidung von Treibhausgasemissionen in Deutschland*, T. Vahlenkamp, Editor 2007, McKinsey & Company.
97. Statistisches Amt der Europäischen Union (EUROSTAT): *Statistiken über die Produktion von Waren (ProdCom)*.
<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/prodcom/data/database>, Zugriff: 01 bis 04.2013
98. ECHEA-European Chemicals Agency: *Registrierte Stoffe*.
<http://echa.europa.eu/de/>, Zugriff: 01 bis 04.2013
99. Alibaba.com: *Angebotspreise*. <http://german.alibaba.com/>, Zugriff: Januar bis April.2013.
100. Chemical Abstracts Service: *SciFinder*. <http://www.cas.org/products/scifinder>, Zugriff: 01 bis 04.2013
101. BIONITY.COM: *Wichtige Grund- oder Bulkchemikalien künftig durch Fermentation von Zucker und Synthesegas*. <http://www.bionity.com/de/news/136646/wichtige-grund-oder-bulkchemikalien-kuenftig-durch-fermentation-von-zucker-und-synthesegas.html>, Zugriff: 10.04.2013.
102. boerse.de: *CO₂ Emissionsrechte*. <http://www.boerse.de/rohstoffe/Co2-Emissionsrechte/XC000A0C4KJ2>, Zugriff: 20.01.2014.

103. European Environment Agency: *EEA greenhouse gas - data viewer*.
<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/data-viewers/greenhouse-gases-viewer>, Zugriff: 20.08.2014
104. Reutemann, W. and H. Kieczka, *Formic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
105. ICIS Chemical Business: *Product profile: Formic acid*.
<http://www.icis.com/resources/news/2003/07/04/500868/product-profile-formic-acid/>, Zugriff: 05.06.2013.
106. BASF-The Chemical Company: *Tradition of ideas: formic acid*.
http://www.intermediates.basf.com/chemicals/topstory/ideen_tradition, Zugriff: 19.04.2014.
107. Schaub, T. and R.A. Paciello, *A Process for the Synthesis of Formic Acid by CO₂ Hydrogenation: Thermodynamic Aspects and the Role of CO*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. **50**(32): p. 7278-7282.
108. Wesselbaum, S., U. Hintermair, and W. Leitner, *Continuous-Flow Hydrogenation of Carbon Dioxide to Pure Formic Acid using an Integrated scCO₂ Process with Immobilized Catalyst and Base*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012. **51**(34): p. 8585-8588.
109. Leitner, W., *Carbon Dioxide as a Raw Material: The Synthesis of Formic Acid and Its Derivatives from CO₂*. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1995. **34**(20): p. 2207-2221.
110. Farlow, M.W. and H. Adkins, *The Hydrogenation of Carbon Dioxide and a Correction of the Reported Synthesis of Urethans*. *Journal of the American Chemical Society*, 1935. **57**(11): p. 2222-2223.
111. Behr, A., K. Behr, and Nowakowski, *Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Formic Acid CO₂ Chemistry*. 2014. **66**: p. 223-258.
112. Zhang, Z., et al., *Hydrogenation of Carbon Dioxide is Promoted by a Task-Specific Ionic Liquid*. *Angewandte Chemie*, 2008. **120**(6): p. 1143-1145.
113. BP Chemicals Limited, 1989, *Process for the Preparation of Formic Acid*, WO86/02066.
114. Behr, A., P. Ebbinghaus, and F. Naendrup, *Verfahrenskonzepte für die übergangsmetallkatalysierten Synthesen von Ameisensäure und Dimethylformamid auf der Basis von Kohlendioxid*. *Chemie Ingenieur Technik*, 2003. **75**(7): p. 877-883.
115. BASF SE, 2010, *Verfahren zur Herstellung von Ameisensäure*, WO2010/149507 A2.
116. Zhang, Z., et al., *Hydrogenation of CO₂ to Formic Acid Promoted by a Diamine-Functionalized Ionic Liquid*. *ChemSusChem*, 2009. **2**(3): p. 234-238.
117. Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Germany . 2012, *Continuous process for production of formic acid by hydrogenation of carbon dioxide and extraction of formic acid by compressed CO₂*, WO2012095345A1.
118. Riemenschneider, W. and M. Tanifuji, *Oxalic Acid*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
119. KEMI-Swedish Chemical Agency: *Information on substances-Oxalic acid*.
http://apps.kemi.se/flodessok/floden/kemamne_eng/oxalsyra_eng.htm, Zugriff: 28.04.2014

120. Jessop, P.G., *Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide*, in *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, J.G.d. Vries and C.J. Elsevier, Editors. 2007, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA: Weinheim.
121. Fischer, J., T. Lehmann, and E. Heitz, *The production of oxalic acid from CO₂ and H₂O*. Journal of Applied Electrochemistry, 1981. **11**(6): p. 743-750.
122. Schlumberger, S., *Neue Technologien und Möglichkeiten der Behandlung von Rauchgasreinigungsrückständen im Sinne eines nachhaltigen Ressourcenmanagements* 2011, BSH Umweltservice AG: Sursee, Schweiz.
123. Nazarko, J. and A. Otto, *Auslegung einer membranbasierten Luftzerlegungsanlage für ein Oxyfuel-Dampfkraftwerk*, in *Kraftwerkstechnik-Sichere und nachhaltige Energieversorgung*, M. Beckmann and A. Hurtado, Editors., 2012, TK Verlag Thomé-Kozmiensky: Neuruppin. p. 377-395, ISBN: 978-3-935317-87-0.
124. Dittmeyer, R., et al., *Chemische Technik-Prozesse und Produkte*. Organische Zwischenverbindungen, Polymere, 2005, Weinheim: WILEY-VCH, ISBN: 3-527-30770-2.
125. Reuss, G., et al., *Formaldehyde*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
126. ICIS: *Formaldehyde Uses and Market Data*. <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076013/formaldehyde/uses.html>, Zugriff: 04.05.2014.
127. Zhao, Z., et al., *Effect of heating temperature on photocatalytic reduction of CO₂ by N-TiO₂ nanotube catalyst*. Catalysis Communications, 2012. **21**(0): p. 32-37.
128. Guan, G., T. Kida, and A. Yoshida, *Reduction of carbon dioxide with water under concentrated sunlight using photocatalyst combined with Fe-based catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2003. **41**(4): p. 387-396.
129. Netto, C.G.C.M., H. Toma, and C. Netto, *CO₂ Complexation and Activation by a Trost-Bis(ProPhenol)Cobalt Complex*. European journal of inorganic chemistry, 2013. **2013**(34): p. 5826-5830.
130. Isaacs, M., et al., *Electrochemical reduction of CO₂ mediated by poly-M-aminophthalocyanines (M = Co, Ni, Fe): poly-Co-tetraaminophthalocyanine, a selective catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005. **229**(1-2): p. 249-257.
131. Lee, D.-K., D.-S. Kim, and S.-W. Kim, *Selective formation of formaldehyde from carbon dioxide and hydrogen over PtCu/SiO₂*. Applied Organometallic Chemistry, 2001. **15**(2): p. 148-150.
132. Ott, J., V. Gronemann, and F. Potzen, *Methanol*, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, Wiley-VCH verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, ISBN: 9783527306732.
133. Saito, M., et al., *Methanol synthesis from CO₂ and H₂ over a CuZnO-based multicomponent catalyst*. Energy Conversion and Management, 1997. **38**(0): p. S403-S408.
134. Toyir, J., et al., *Sustainable process for the production of methanol from CO₂ and H₂ using Cu/ZnO-based multicomponent catalyst*. Physics Procedia, 2009. **2**(3): p. 1075-1079.
135. Doss, B., C. Ramos, and S. Atkins, *Optimization of Methanol Synthesis from Carbon Dioxide and Hydrogen: Demonstration of a Pilot-Scale Carbon-Neutral Synthetic Fuels Process*. Energy & Fuels, 2009. **23**(9): p. 4647-4650.

136. Chiavassa, D.L., et al., *Methanol synthesis from CO₂/H₂ using Ga₂O₃–Pd/silica catalysts: Impact of reaction products*. *Catalysis Today*, 2008. **133–135**(0): p. 780-786.
137. Sahibzada, M., *Pd-Promoted Cu/ZnO Catalyst System for Methanol Synthesis from CO₂/H₂*. *Trans IChemE*, 2000. **78**(Part A): p. 943-946.
138. Broschüre: *Lurgi MegaMethanol*. <http://www.zeogas.com/files/83939793.pdf> Zugriff: 04.03.2013. Lurgi GmbH.
139. Haid, J. and U. Koss, *Lurgi's Mega-Methanol technology opens the door for a new era in down-stream applications*, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, J.J.S. E. Iglesia and T.H. Fleisch, Editors., 2001, Elsevier. p. 399-404, ISBN: 0167-2991.
140. Höhle, B., *Methanol als Energieträger*. Schriften des Forschungszentrums Jülich. Reihe Energietechnik 2003, Jülich: Forschungszentrum, Zentralbibliothek, ISBN: 3-89336-338-6.
141. Pehnt, M., *Ganzheitliche Bilanzierung von Brennstoffzellen in der Energie- und Verkehrstechnik*, in *Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieverwendung Universität Stuttgart* 2001, Universität Stuttgart: Stuttgart.
142. Broschüre: *Urea*. http://www.thyssenkrupp-uhde.de/fileadmin/documents/brochures/uhde_brochures_pdf_en_2.pdf Zugriff: 07.08.2013. ThyssenKrupp Uhde.
143. Häussinger, P., P. Leitgeb, and B. Schmücker, *Nitrogen*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
144. Müller, M. and U. Hübsch, *Dimethyl Ether*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN: 9783527306732.
145. Inclusive Science and Engineering: *Dimethyl Ether Fuel Additive Production from Methanol Dehydration*. <http://www.inclusive-science-engineering.com/dimethyl-ether-fuel-additive-production-from-methanol-dehydration/>, Zugriff: 14.05.2014.
146. CHEMSYSTEM: *PERP Program - Dimethyl Ether Technology And Markets*. http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200708S3_DME.cfm%20%20, Zugriff: 14.05.2014.
147. Bourg, H.d.M.d., *Future Prospective of DME*, in *23rd World Gas Conference*, 2006: Amsterdam.
148. Dittmeyer, R., et al., *Chemische Technik-Prozesse und Produkte*. Energieträger, organische Grundstoffe, 2005, Weinheim: WILEY-VCH, ISBN: 3-527-30769-9.
149. Sun, K., et al., *Low-temperature synthesis of DME from CO₂/H₂ over Pd-modified CuO–ZnO–Al₂O₃–ZrO₂/HZSM-5 catalysts*. *Catalysis Communications*, 2004. **5**: p. 367-370.
150. Zhang, M.-H., et al., *Pd/CNT-promoted CuZrO₂/HZSM-5 hybrid catalysts for direct synthesis of DME from CO₂/H₂*. *Applied Catalysis A: General*, 2013. **451**(0): p. 28-35.
151. Wang, S., et al., *Dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation over CuO–TiO₂–ZrO₂/HZSM-5 bifunctional catalysts*. *Catalysis Communications*, 2009. **10**(10): p. 1367-1370.
152. Zha, F., et al., *Cu–Zn–Al Oxide Cores Packed by Metal-Doped Amorphous Silica–Alumina Membrane for Catalyzing the Hydrogenation of Carbon Dioxide to Dimethyl Ether*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011. **51**(1): p. 345-352.

153. Naik, S., et al., *Synthesis of DME from CO₂/H₂ gas mixture*. Chemical engineering journal, 2011. **167**(1): p. 362-368.
154. Eurostat - Produktionsstatistiken (Prodcom) *Prodcom - Produktionsstatistiken*. <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/prodcom/introduction>, Zugriff: 01-04.2013
155. Methanex: *Methanol Price*. <http://www.methanex.com/products/methanolprice.html>, Zugriff: 05.20142014.
156. Chemical Register-The Online Chemical Buyer's Guide: *Chemical Register-The Online Chemical Buyer's Guide*. <http://www.chemicalregister.com/>, Zugriff: 01.01. bis 30.04.2013.
157. *PRODCOM Liste 2013*, 2013, Statistische Amt der Europäischen Union.
158. Montediso S.p.A., US 4132732 A, 1978, *Process for Preperation of Alpha-Formyl Acid*, US4132732 A.
159. Inoue, Y., Y. Itoh, and H. Hashimoto, *Incorporation of Carbon Dloxid in Alkyne Oligomerization Catalyzed by Nickel(0) Complexes. Formation of Substituted 2-Pyrone*. Chemistry Letters, 1977: p. 855-856.
160. Inoue, Y., Y. Itoh, and H. Hashimoto, *Oligomerizattion of 3-Hexyne by Nickel(0) Complexes under CO₂. Incorporation of CO₂ and Novel Cyclotrimerization*. Chemistry Letters, 1978: p. 633-634.
161. Hanrahan, J.P. and K.J. Ziegler, *Water-in-CO₂ Emulsions: Reaction Vessels for the Production of Tetra-Ethyl Pyrone*. Langmuir 2004. **20**: p. 4386-4390.
162. Kishimoto, Y. and I. Mitani, *Solvent-Free Synthesis of 2-Pyrones from Alkynes and Carbon Dioxide Catalyzed by Ni(1,5-cyclooctadiene)2/Trialkylphosphine Catalysts*. Synlett, 2005. **14**: p. 2141-2146.
163. Zhou, M. and Y. Yoshida, *A Novel Synthesis of 4,6-Dimethyl-2-pyrone from Carbon Dioxide and Mesityl Oxide in the Presence of an Ethylzinc Carbamate*. SYNTHETIC COMMUNICATIONS, 1999. **29**: p. 2241-2247.
164. Cervell, J. and J. Narquet, *An Improved Method for γ -Carboxylation of β -Diketones. Synthesis of 4-Alkyl-3,5-Dioxohexanoic Acids and 5-Alkyl Derivates of Triacetic Acid Lactone*. Synthetic Communications, 1990. **20**: p. 1931-1941.
165. Hauser, C.R. and T.M. Harris, *Condensations at the Methyl Group Rather than the Methylene Group of Benzoyland Acetylacetone Through Intermediate Dipotassio Salts*. Journal of the American Chemical Society, 1958. **80**: p. 6360-6363.
166. Tsuda, B.T., R. Sumiya, and T. Saegusa, *Nickel-Mediated Cycloaddition of Diynes with Carbon Dioxide to Bicyclic α -Pyrones*. Synthetic Communications, 1987. **17**(2): p. 147-154.
167. Re, P.D. and E. Sandri, *Über eine neue Synthese der 4-Hydroxy-cumarine*. Chemische Berichte 1960. **93**: p. 1085-1088.
168. Orito, K. and M. Miyazawa, *Studies on Carboxylation of Alkoxy-Substituted Benzyl Alcohols via Direct Lithiation and Bromine-Lithium Exchange: Synthesis of Phthalides and Phthalideisoquinoline Alkaloids*. Tetrahedron Letters, 1995. **51**(9): p. 2489-2496.
169. Binger, P. and H.-J. Weintz, *Palladium(0)-katalysierte Darstellung ungesättigter γ -Lactone aus Methylencyclopropan und Kohlendioxid*. chem. Ber., 1984. **117**: p. 654-665.
170. Hoberg, H., S. Gross, and A. Milchereit, *Nickel(I)-Catalyzed Production of a Functionalized Cyclopentanecarboxylic Acid from 1,3-Butadiene and CO₂*. 1987. **26**: p. 571-572.

171. Hoberg, H. and M. Minato, *Palladium-catalysed dimerization of isoprene with carbon dioxide in the presence of organotin ethoxide and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU)*. Journal of Organometallic Chemistry 1991. **406**: p. C25-C28.
172. Guo, X.C., et al., *Critical temperatures and pressures of reacting mixture in synthesis of dimethyl carbonate with methanol and carbon dioxide*. Chinese Chemical Letters 2008. **19**: p. 249-252.
173. Aresta, M., A. Dibenedetto, and E. Fracchiolla, *Mechanism of Formation of Organic Carbonates from Aliphatic Alcohols and Carbon Dioxide under Mild Conditions Promoted by Carbodiimides. DFT Calculation and Experimental Study*. J. Org. Chem., 2005. **70**.
174. Arbelaez, O., et al., *Direct Synthesis of Diethyl Carbonate from CO₂ and CH₃CH₂OH over Cu–Ni/AC Catalyst*. Top Catal, 2012. **55**: p. 668-672.
175. Yamazaki, Y. and K. Kakuma, *Synthesis of carbonates directly from 1 atm CO₂ and alcohols using CH₂Cl₂*. Tetrahedron Letters, 2010. **66**: p. 9675-9680.
176. Shen, Y.-M., W.-L. Duan, and M. Shi, *Chemical Fixation of Carbon Dioxide Co-Catalyzed by a Combination of Schiff Bases or Phenols and Organic Bases*. Eur. J. org. Chem. , 2004. **14**: p. 3080-3089.
177. Paddock, R.L., Y. Hiyama, and J.M. McKay, *Co(III) porphyrin/DMAP: an efficient catalyst system for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides*. Tetrahedron Letters, Tetrahedron Letters. **45**: p. 2023–2026.
178. Whiteoak, C.J. and E. Martin, *An Efficient Iron Catalyst for the Synthesis of Five- and Six-Membered Organic Carbonates under Mild Conditions*. Adv. Synth. Catal., 2012. **354**: p. 469-476.
179. Pulla, S., et al., *The role of substituents of chlorostannoxanes on the reactivity of the catalysts during the synthesis of cyclic carbonates using epoxides and carbon dioxide*. Greenhouse gases: science and technology, 2012. **2**(1): p. 66-74.
180. Kayaki, Y., M. Yamamoto, and T. Ikariya, *N-Heterocyclic Carbenes as Efficient Organocatalysts for CO₂ Fixation Reactions*. Angew. Chem. Int. Ed. , 2009. **48**: p. 4194-4197.
181. Kimura, T., K. Kamata, and N. Mizuno, *A Bifunctional Tungstate Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ at Atmospheric Pressure*. Angew. Chem. Int. Ed., 2012. **51**: p. 6700-6703.
182. Ogura, H. and K. Takeda, *A Convenient Direct Synthesis of Ureas from Carbon Dioxide and Amines*. Communications, 1978: p. 394-396.
183. Paz, J., C. Perez-Balado, and B. Iglesias, *Carbon Dioxide as a Carbonylating Agent in the Synthesis of 2-Oxazolidinones, 2-Oxazinones, and Cyclic Ureas: Scope and Limitations*. J. Org. Chem, 2010. **75**: p. 3037-3046.
184. Dinsmore, C.J. and S.P. Mercer, *Carboxylation and Mitsunobu Reaction of Amines to Give Carbamates: Retention vs Inversion of Configuration is Substituent-Dependent*. ORGANIC LETTERS, 2004. **6**: p. 2885-2888.
185. Kodaka, M. and T. Tomohiro, *The Mechanism of the Mitsunobu Reaction and its Application to CO₂ Fixation*. J. C. S. Chem. Comm., 1993. **1**: p. 81-82.
186. Raquel Juarez, Patricia Concepcion, and A. Corma, *Ceria nanoparticles as heterogeneous catalyst for CO₂ fixation by ω -aminoalcohols*. Chem. Commun., 2010. **46**: p. 4181-4183.

187. Chau Phung, R.M. Ulrich, and M. Ibrahim, *The solvent-free and catalyst-free conversion of an aziridine to an oxazolidinone using only carbon dioxide*. Green Chem., 2011. **13**: p. 3224-3229.
188. Li, J., et al., *New attempt for CO₂ utilization: One-pot catalytic syntheses of methyl, ethyl and n-butyl carbamates*. Catalysis Communications, 2011. **12**: p. 1224-1227.
189. Molina, P. and M. Alajarin, *Convenient Improved Syntheses of Isocyanates or Isothiocyanates from Amines* Communications, 1882: p. 596-597.
190. Baehr, H.D., *Thermodynamik*, 2005, Berlin Heidelberg New York: Springer, ISBN: 3-540-23870-0.
191. Baehr, H.D. and R. Tillner-Roth, *Thermodynamische Eigenschaften umweltverträglicher Kältemittel*, 1995, Berlin, Heidelberg, New York: Springer, ISBN: 978-3-642-79401-8.
192. Broschüre: *Technical Information-Thermodynamic Properties of HFC-134a*. http://www.pfri.uniri.hr/~pkralj/R134a_thermo_prop_si.pdf Zugriff: 05.07.2013. DuPont.
193. *Aspen Plus- Aspen Plus User Guide, Version 10.2*, 2000, Aspen Technology Inc. .
194. *Aspen Physical Property Methods and Models- Physical Property Methods and Models 11.1*, 2001, Aspen Technology Inc. .
195. Laursen, T., P. Rasmussen, and S.I. Andersen, *VLE and VLLE Measurements of Dimethyl Ether Containing Systems*. Journal of Chemical & Engineering Data, 2002. **47**(2): p. 198-202.
196. Pozo, M.E. and W.B. Streett, *Fluid phase equilibria for the system dimethyl ether/water from 50 to 220.degree.C and pressures to 50.9 MPa*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1984. **29**(3): p. 324-329.
197. Chang, E., J.C.G. Calado, and W.B. Streett, *Vapor-liquid equilibrium in the system dimethyl ether/methanol from 0 to 180.degree.C and at pressures to 6.7 MPa*. Journal of Chemical & Engineering Data, 1982. **27**(3): p. 293-298.

12 Anhang

11.1	Verzeichnis der Abbildungen	198
11.2	Verzeichnis der Tabellen	201
11.3	Verzeichnis der Abkürzungen, Symbole und Indices	205
11.4	Auflistung der betrachteten Stoffe und Reaktionen	209
11.5	Daten für die Bewertung der Feinchemikalien.....	253
11.6	Auslegung und Simulation einer Kompressionskältemaschine	257
11.7	Zusatzinformationen zur Simulationssoftware Aspen Plus	260
11.7.1	Auswahl des thermodynamischen Modells	260
11.7.2	Aspen Plus Daten-Regressions-System	262
11.7.3	RadFrac-Modell in Aspen Plus	264
11.8	Detaillierte Aufstellung der Bauteilkosten	265

12.1 Verzeichnis der Abbildungen

Abb. 1: Abnahme der globalen energieverbundenen CO ₂ -Emissionen im „450 Szenario“ in Relation zum „New Policies Szenario“ [1, S. 253]. CCS = Carbon Capture and Storage.....	2
Abb. 2: Mögliche Pfade zur Nutzung von CO ₂ , mit und ohne Konvertierung.....	3
Abb. 3: Struktur der Vorgehensweise in dieser Arbeit.	5
Abb. 4: Kolbe-Schmidt-Synthese von Salicylsäure.	9
Abb. 5: Synthese von Ethylencarbonat (mit R: H) und Propylencarbonat (mit R: CH ₃) über CO ₂ und Ethylenoxid (mit R: H) bzw. Propylenoxid (mit R: CH ₃).....	9
Abb. 6: Vereinfachte Darstellung des Asahi Kasei Prozesses zur Phosgen freien Herstellung von Bisphenol-A-Polycarbonat aus Ethylenoxid, Bisphenol-A und CO ₂	10
Abb. 7: Synthese von Polypropylencarbonat aus CO ₂ und Propylenoxid.....	10
Abb. 8: Energiediagramm für organische Synthesen von CO ₂ mit hochenergetischen Reaktanden zu Produkten mit niedrigem Energieniveau [23, S. 2365].	11
Abb. 9: Drei Anknüpfungspunkte des CO ₂ -Moleküls für koordinative ungesättigte Metallkomplex-fragmente. M=Metall; L=Ligand; n=Anzahl Liganden. In Anlehnung an [24, S. 389, 25].	12
Abb. 10: Koordination des CO ₂ -Moleküls an ein Metallzentrum [13, S. 56].	13
Abb. 11: Allgemeine Form für verbrückten Koordinationsmodi für den Fall m=4 und n=5.	13
Abb. 12: Acide Wasserstoffatome in α-Position zu Carbonyl-Gruppen (links) und an sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen (rechts).	14
Abb. 13: Carboxylierung von H-aciden Verbindungen am Beispiel der Kolbe-Schmidt-Synthese.	14
Abb. 14: Synthese von 4-Hydroxycumarinen aus ortho-Hydroxyacetophenonen und CO ₂	14
Abb. 15 : Carboxylierung von organometallischen Reagenzien mit CO ₂ ; n=1,2,3...(abhängig von der Valenz des Metalls) [30].	15
Abb. 16: Oxidative Kupplung von Olefinen und Alkinen mit Übergangsmetallkomplexen [26, S. 8664].	15
Abb. 17: Einschubreaktionen von CO ₂ in M-X Bindungen; X = H, O, N, C; [27, S. 686].	17
Abb. 18: Routen für die Synthese von cyclischen Carbonaten aus CO ₂ , (a) über Epoxide und (b) über Dirole; mit R: H oder mit R: Kohlenwasserstoffe.	19
Abb. 19: Synthese von Kohlensäureestern aus CO ₂ und primären Alkoholen.	19
Abb. 20: Synthese von Polyether-Polycarbonaten aus CO ₂ und Epoxiden.	20
Abb. 21: Klassische Polycarbonat-Synthese aus Phosgen und Bisphenol-A.....	20
Abb. 22: Synthese von Polyurethanen über Polyole und Diisocyanate.	20
Abb. 23: Synthese von Harnstoff aus Kohlendioxid und Ammoniak.	21
Abb. 24: Synthese von symmetrischen Urea-Derivaten mit phosphorhaltigen Komponenten als Kondensationsreagenz, hier am Beispiel von Diphenylphosphit gezeigt.	21
Abb. 25: Synthese von linearen Carbamaten aus der Reaktion von CO ₂ mit Aminen und Alkoholen.....	21
Abb. 26: Synthese von Isocyanaten aus Aminen über das Mitsunobu-Zwitterion.	22
Abb. 27: Copolymerisation von Azidrin und CO ₂ zu Poly-Urethan-Polyaminen.	22
Abb. 28: Oxydative Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol.	23
Abb. 29: Wasserdampfkreislauf mit Gasbrenner zum indirekten Heizen mit Wasser als Heizmittel.....	27

Abb. 30: Gesamte CO ₂ -Emissionen (A) und feuerungstechnischer Wirkungsgrad der Gasbrenner (B) für unterschiedliche Temperaturdifferenzen der Wärmetauscher im Wasserdampfkreislauf und unterschiedliche Temperaturniveaus der Wärmebereitstellung; $\lambda = 1,2$; Druckdifferenz der Speisewasserpumpe 10 bar; Temperatur der Verbrennungsluft $= T_V - 50^\circ\text{C}$.	35
Abb. 31: Blockdiagramm der Ammoniak Synthese am Beispiel von ThyssenKrupp/Uhde.	43
Abb. 32: Funktionsweise der Demonstrationsanlage der Climeworks AG zur CO ₂ -Abtrennung aus der Luft. Bild aus [79].	46
Abb. 33: Horizontaler Schwerkraftabscheider (optional) mit Tropfenabscheider.	56
Abb. 34: Masse CO ₂ zur Produktion von einem Kilogramm Produkt der 23 Bulkchemikalien.	75
Abb. 35: CO ₂ -Reduktionspotential für Bulkchemikalien, Stand: 2011.	76
Abb. 36: Relative Wertschöpfung der Bulkchemikalien unter Annahme verschiedener CO ₂ -Preise.	77
Abb. 37: Produktionsmenge der Stoffgruppen, in die die 100 Feinchemikalien eingeordnet werden können.	81
Abb. 38: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO ₂ nach British Petroleum (BP) [113].	96
Abb. 39: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO ₂ nach Behr et al. 2003 [114].	97
Abb. 40: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO ₂ nach der BASF SE [107] [115].	98
Abb. 41: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO ₂ nach Zhang et al. 2008 [112, 116].	98
Abb. 42: Verfahrenskonzept der Ameisensäuresynthese durch Hydrierung von CO ₂ nach RWTH-Aachen [108, 117].	99
Abb. 43: Verfahrenskonzept der CO ₂ -basierten Oxalsäure-Synthese nach Fischer et al. 1981 [121].	102
Abb. 44: Simulation des thermodynamischen CO ₂ -Umsatzes zu Formaldehyd in Abhängigkeit des molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnisses bei 150 °C und 6 bar.	107
Abb. 45: In Aspen Plus simulierte thermodynamische Ausbeute von Methanol sowie CO ₂ -Umsatz bei der Hydrierung von CO ₂ bei 250°C und einem molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnis von 3 und 4 in Abhängigkeit des Reaktionsdruckes.	110
Abb. 46: Lurgi-MegaMethanol Prozess mit Synthesegasherstellung mittels autothermer Reformierung (links) und kombinierter Reformierung (rechts).	112
Abb. 47: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO ₂ -basierte Methanol-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 80 bar, einer Reaktionstemperatur von 250 °C und molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnissen von 4 am Reaktoreintritt sowie der ersten Gas-Flüssigkeits-Trennung bei 80 °C.	115
Abb. 48: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO ₂ -basierte Methanol-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 40 bar, einer Reaktionstemperatur von 250 °C und molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnissen von 4 am Reaktoreintritt sowie der ersten Gas-Flüssigkeits-Trennung bei 60 °C.	118
Abb. 49: Elektrischer und thermischer Energiebedarf aufgeschlüsselt in die einzelnen Verbraucher für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.	120
Abb. 50: CO ₂ -Emissionen (A) sowie die Netto-CO ₂ -Emissionen (B) pro kg Methanol für die unterschiedlichen Fälle der Parametervariation mit Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus Windenergie.	121
Abb. 51: Blockdiagramm des Stamicarbon CO ₂ -Stripping Prozesses.	124
Abb. 52: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die direkte Ammoniak-Synthese aus Stickstoff und Wasserstoff bei 140 bar.	129

Abb. 53: Konventioneller DME-Prozess mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus.....	138
Abb. 54: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO ₂ -basierte Dimethylether-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 50 bar, einer Reaktionstemperatur von 200 °C und molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnissen von 3 am Reaktoreintritt	141
Abb. 55: Prozessentwurf mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus für die CO ₂ -basierte Dimethylether-Synthese bei einem Reaktionsdruck von 30 bar, einer Reaktionstemperatur von 200 °C und einem molaren H ₂ :CO ₂ -Verhältnis von 3 am Reaktoreintritt	146
Abb. 56: Elektrischer und thermischer Energiebedarf aufgeschlüsselt in die einzelnen Verbraucher für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.	147
Abb. 57: CO ₂ -Emissionen (A) sowie die Netto-CO ₂ -Emissionen (B) pro kg Dimethylether für die unterschiedlichen Fälle der Parametervariation für das Szenario der Wasserstoffbereitstellung aus Elektrolyse betrieben mit Strom aus Windenergie.	149
Abb. 58: Spezifische Herstellkosten des CO ₂ -basierten und konventionellen Methanol-Prozesses in Abhängigkeit des CO ₂ -Zertifikatspreises.....	162
Abb. 59: CO ₂ -Vermeidungskosten V_k in Abhängigkeit des CO ₂ -Zertifikatspreises Z_{CO_2} für den CO ₂ -basierten Methanol-Prozess bei einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg _{H₂}	163
Abb. 60: Wasserstoffpreis in Abhängigkeit des CO ₂ -Zertifikatspreises um CO ₂ -Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg _{CO₂} beim CO ₂ -basierten Methanol-Prozess zu erreichen.	164
Abb. 61: Spezifische Herstellkosten des CO ₂ -basierten und konventionellen DME-Prozesses in Abhängigkeit des CO ₂ -Preises.	168
Abb. 62: CO ₂ -Vermeidungskosten V_k in Abhängigkeit des CO ₂ -Zertifikatspreises Z_{CO_2} für den CO ₂ -basierten DME-Prozess bei einem Wasserstoffpreis von 5,22 €/kg _{H₂}	169
Abb. 63: Wasserstoffpreis in Abhängigkeit des CO ₂ -Zertifikatspreises um CO ₂ -Vermeidungskosten in Höhe von 0 €/kg _{CO₂} beim CO ₂ -basierten DME-Prozess zu erreichen.	170
Abb. 64: Eingesetzte Masse an CO ₂ zur Produktion eines Kilogramms des Produktes für 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.	253
Abb. 65: Relative Wertschöpfung der 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.	254
Abb. 66: Anzahl an Referenzen in SCI-Finder für 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.	255
Abb. 67: Schaltbild einer Kompressionskältemaschine und schematische Darstellung der Zustände des Kältemittels im $\ln p$, h -Diagramm.	257
Abb. 68: Prozessfließbild einer Kompressionskältemaschine mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus beispielhaft für die Abfuhr von 1,0 kWh _{th} bei -20°C mit dem Kältemittel R134 a.....	258
Abb. 69: Diagramm zur Auswahl des geeigneten thermodynamischen Modells. Angepasste vereinfachte Darstellung für die benötigten Informationen in dieser Arbeit nach [193, S. 7.10-7.12].	260

12.2 Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1: Produktionsvolumen industriell hergestellter organischer Produkte mittels CO ₂ als Rohstoff sowie die jeweils gebundene Masse an Kohlendioxid pro Kilogramm Produkt und insgesamt pro Stoff.....	7
Tab. 2: Beispiele für Reaktionen von CO ₂ mit unterschiedlichen Arten von ungesättigten Kohlenwasserstoffen [31, S. 317-319, 32, 34].....	16
Tab. 3: Direkte Hydrierung von CO ₂ zu organischen Produkten.	18
Tab. 4: Mögliche Produkte der Reaktionen mit CO ₂ in abhängig der Art des Reaktionspartners.	23
Tab. 5: Daten der CO ₂ -Emissionen, Netto-Stromerzeugung und spezifischen CO ₂ -Emissionen der Stromerzeugung nach Energieträgern für das Jahr 2012 [52] sowie prozentualer Zuschlag für die Brennstoffbeschaffung [53].	26
Tab. 6: Erdgaszusammensetzung (H-Gas) [59], Heizwerte der Gaskomponenten [60, S. 335] und berechneter Heizwert des Erdgases.....	29
Tab. 7: Verbrennungsschema für H-Erdgas mit Luftzahl $\lambda=1,2$	31
Tab. 8: Koeffizienten zur Berechnung der mittleren molaren Wärmekapazität zwischen den Temperaturen $T = 0\text{ °C}$ und T in °C , abgeleitet von Daten aus [60, S. 318].	32
Tab. 9: Spezifische CO ₂ -Emissionen der Erdgasbeschaffung für das Jahr 2010 [61, S. 48]; Massenbezogener Wert berechnet für das H-Gas aus Tab. 7.	33
Tab. 10: Betriebsparameter einer Dampfreformierungsanlage von Erdgas zur Wasserstoffbereitstellung der Linde AG [64].	38
Tab. 11: Zusammenfassung der spezifischen CO ₂ -Emissionen für die Wasserstoffherstellung durch Dampfreformierung von Erdgas; Berechnungen basieren auf einer Anlage der Linde AG [64].	38
Tab. 12: Betriebsparameter eines alkalischen Elektrolyseurs der Firma ELB Elektrolysetechnik GmbH mit einer Kapazität von 200 bis 1400 m ³ i.N./h.	39
Tab. 13: Profil von stationären CO ₂ -Quellen mit mehr als 0,1 Mt _{CO2} /a; Werte gelten weltweit für das Jahr 2002 [68, S. 75-104].	40
Tab. 14: Vergleich verschiedener Kraftwerkskonzepte mit CO ₂ -Abtrennung [71].	41
Tab. 15: Betriebsparameter des Referenzkraftwerks NRW ohne [73] und mit CO ₂ -Abtrennung [74].	42
Tab. 16: Betriebsparameter der Ammoniak-Synthese nach ThyssenKrupp Uhdde [75].	45
Tab. 17: Parameter der energiebezogenen CO ₂ -Emissionen der Ammoniak-Synthese.....	45
Tab. 18: Betriebsparameter der Climeworks AG Demonstrationsanlage [78].	47
Tab. 19: Zusammenfassung der spezifischen CO ₂ -Emissionen.....	48
Tab. 20: Daten zur Ermittlung der Anschaffungskosten der Bauteile im Basiszustand sowie der Gültigkeitsbereichs für die Berechnung [80, S. 951-968]. Daten gelten für das Jahr 2001.	50
Tab. 21: Koeffizienten zur Berechnung des Druckfaktors F_P für unterschiedliche Bauteile sowie deren Gültigkeitsbereich [83, S. 970-972].	52
Tab. 22: Materialfaktor für Pumpen, Wärmetauscher und Behälter aus Edelstahl oder Nickel-Legierung. Werte für Kohlenstoffstahl $F_M=1$ [80, S. 931].	52
Tab. 23: Konstanten zur Berechnung der Bauteilkosten von Pumpen, Wärmetauschern, Behältern und Kolonnen [80, S. 934].	53
Tab. 24: Bauteilkostenfaktoren F_{BM} für ausgewählte Bauteile und unterschiedliche Wertstoffe [80, S. 934-940].....	53

Tab. 25: Überschlägige Wärmedurchgangskoeffizienten für Rohrbündel-Wärmeüberträger abhängig von den Übertragungsbedingungen gemäß des VDI-Wärmeatlas [57, S. Cc1].	55
Tab. 26: Bestimmung der Größenfaktoren Z zur Berechnung der Investitionssumme nach Bauteilen.	58
Tab. 27: Kostenkomponenten der Material- und Fertigungskosten mit Formel und Formelzeichen zur Berechnung der Herstellkosten [80, S. 200-201, 87, S. 38-41]. <i>FCI</i> = Investitionssumme der Produktionsanlage, <i>COM</i> = Herstellkosten.	59
Tab. 28: Durchschnittliche Urlaubs-, Feier- und Krankheitstage deutscher Arbeitnehmer.	61
Tab. 29: Strom- und Erdgaspreis für Industriekunden in Deutschland, abhängig vom Jahresverbrauch.	62
Tab. 30: Vermeidungskosten und -potential verschiedener CO ₂ -Reduktionsoptionen nach einer Studie von McKinsey & Company für das Jahr 2020 [95].	65
Tab. 31: Auflistung der 23 Bulkchemikalien aus den im Anhang 12.4 aufgeführten 123 Reaktionen bzw. Produkten sowie die Nummer, unter der die Stoffe im Anhang erfasst wurden.	71
Tab. 32: Auflistung der 100 Feinchemikalien aus den im Anhang 12.4 aufgeführten 123 Reaktionen bzw. Produkten sowie die Nummer, unter der die Stoffe im Anhang erfasst wurden und deren Einordnung in die zugehörige Stoffgruppe.	72
Tab. 33: Bewertung der 23 Bulkchemikalien zur möglichen Unabhängigkeit von fossilen Rohstoffen.	78
Tab. 34: Punktzahl der Bulkchemikalien und die daraus resultierende Rangordnung.	79
Tab. 35: Bereiche der Punktevergabe für die einzelnen Bewertungskriterien der 100 betrachteten Feinchemikalien.	79
Tab. 36: Punktzahl der Feinchemikalien und die daraus resultierende Rangordnung.	83
Tab. 37: Bulk- und Feinchemikalien mit der höchsten Punktzahl unter den 123 betrachteten Stoffen. Die komplette Liste für Bulkchemikalien ist in Tab. 34 und für Feinchemikalien in Tab. 36 zu finden.	86
Tab. 38: Festgelegte Grädigkeiten des Wärmetauschers für verschiedene Aggregatzustände der Wärmeaustauschmedien bei der Prozesssimulation in Aspen Plus.	92
Tab. 39: Gründe für die untergeordnete Rolle der Prozesse auf dem Weltmarkt.	94
Tab. 40: Reaktionsparameter der konventionellen Synthese und Bereiche der Reaktionsparameter für die vorgestellten CO ₂ -basierten Ameisensäure-Synthesen.	100
Tab. 41: Überschlägige CO ₂ -Bilanz der CO ₂ -basierten Oxalsäure-Synthese.	103
Tab. 42: Überschlägige CO ₂ -Bilanz der Vorkette des konventionellen Oxalsäure-Prozesses.	104
Tab. 43: Reaktionsparameter der konventionellen und CO ₂ -basierten Oxalsäure-Synthese.	104
Tab. 44: Parameter der drei Prozessvarianten zur konventionellen Formaldehyd-Synthese [123, S. 116-121, 124, S. 740-747].	106
Tab. 45: Parameter der konventionellen und CO ₂ -basierten Formaldehyd-Synthese [123, S. 116-121, 124, S. 740-747, 130].	108
Tab. 46: Reaktionsparameter für die CO ₂ -Hydrierung zu Methanol für verschiedene Katalysatoren.	109
Tab. 47: Parameter der konventionellen und CO ₂ -basierten Methanol-Synthese.	110
Tab. 48: Zusammenfassung der spezifischen CO ₂ -Emissionen des MegaMethanol-Prozesses.	113
Tab. 49: Spezifische Massen- und Molenströme sowie Aggregatzustand und molare Zusammensetzung einiger ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 47.	114
Tab. 50: Simulationsergebnisse des Basisfalls des CO ₂ -basierten Methanol-Prozesses. Basisfall: Reaktordruck = 80 bar, Reaktionstemperatur = 250 °C, molares H ₂ :CO ₂ -Verhältnis = 4	117

Tab. 51: Parameter der untersuchten Fälle, mit Fall 1 als Basisfall aus Kapitel 7.5.5.....	117
Tab. 52: CO ₂ -Umsatz zu Methanol für die verschiedenen Fälle der Parametervariation.	119
Tab. 53: Spezifische CO ₂ -Emissionen der Energie- und Rohstoffbereitstellung.	120
Tab. 54: Vergleich des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO ₂ -basierten Methanol-Prozesses sowie der daraus resultierenden energiebedingten CO ₂ -Emissionen.....	122
Tab. 55: Energie- und Rohstoffbedarf des Stamicarbon CO ₂ -Stripping Prozesses nach ThyssenKrupp Udhe [141].	126
Tab. 56: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen des konventionellen Harnstoff-Prozesses.	126
Tab. 57: Prozessparameter der konventionellen Ammoniak-Synthese [69, S. 62-70, 75].	127
Tab. 58: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 52 zur Herstellung von 1 kg _{NH₃} sowie deren molare Zusammensetzung.	130
Tab. 59: Ergebnisse der Prozesssimulation der direkten Ammoniak-Synthese bei 140 und 210 bar.	131
Tab. 60: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen der Ammoniak-Synthese über regenerativen Wasserstoff.	132
Tab. 61: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen der Harnstoff-Synthese über Ammoniak aus regenerativem Wasserstoff... ..	132
Tab. 62: Reaktionsparameter für die CO ₂ -Hydrierung zu DME aus verschiedenen Literaturstellen.....	135
Tab. 63: Parameter der konventionellen und CO ₂ -basierten DME-Synthese.....	136
Tab. 64: Reaktionsparameter des konventionellen DME-Prozesses aus [80, S. Anhang B 134].	137
Tab. 65: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 53 zur Herstellung von 1,0 kg _{DME} sowie deren molare Zusammensetzung.....	137
Tab. 66: Ergebnisse der Prozesssimulation für den Energie- und Rohstoffbedarf des konventionellen Dimethylether-Prozesses sowie deren Aufschlüsselung nach Verbrauchern.	139
Tab. 67: Spezifischer Energie- und Rohstoffbedarf sowie die damit verbundenen CO ₂ -Emissionen des konventionellen Dimethylether-Prozesses.	140
Tab. 68: Auflistung spezifischer Mengen ausgewählter Ströme des Prozesses aus Abb. 54 zur Herstellung von 1 kg DME sowie deren molare Zusammensetzung.	142
Tab. 69: Simulationsergebnisse des Basisfalls des CO ₂ -basierten DME-Prozesses. Basisfall: Reaktordruck = 50 bar, Reaktionstemperatur = 200 °C, molares H ₂ :CO ₂ -Verhältnis = 3.	144
Tab. 70: Parameter der untersuchten Fälle, mit Fall 1 als Basisfall aus Kapitel 7.7.5.....	145
Tab. 71: Spezifische CO ₂ -Emissionen der Energie- und Rohstoffbereitstellung.	148
Tab. 72: Vergleich des Energie- und Rohstoffbedarfs des konventionellen und CO ₂ -basierten Dimethylether-Prozesses sowie daraus resultierenden energiebedingten CO ₂ -Emissionen.....	150
Tab. 73: Investitionssumme und spezifische Herstellkosten des Lurgi MegaMethanol Konzeptes [138].	158
Tab. 74: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteile nach Art der Bauteile für den CO ₂ -basierten Methanol-Prozess mit den Betriebsparametern nach Fall 1 und Fall 8 aus Kapitel 7.5.6. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.	159

Tab. 75: Inputdaten für die Berechnung der spezifischen Herstellkosten des CO ₂ -basierten Methanol-Prozesses für die Betriebsparameter nach Fall 1 und Fall 8 aus Kapitel 7.5.6.	160
Tab. 76: Ergebnisse der Herstellkosten des CO ₂ -basierten Methanol-Prozesses für die in Tab. 75 aufgeführten Inputdaten.	161
Tab. 77: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteil nach Art der Bauteile für Komponenten des konventionellen Dimethylether-Prozesses nach Abb. 53 aus Kapitel 7.7.3. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.	165
Tab. 78: Gesamt-Investitionssumme und deren Anteile nach Art der Bauteile des CO ₂ -basierten DME-Prozesses mit den Betriebsparametern nach Fall 1 und Fall 4 aus Kapitel 7.7.6. Eine detaillierte Aufstellung der zugrundeliegenden Bauteilkosten ist in Anhang 12.8 zu finden.	166
Tab. 79: Inputdaten für die Berechnung der Herstellkosten des konventionellen und CO ₂ -basierten DME-Prozesses aus Kapitel 7.7.	167
Tab. 80: Ergebnisse Herstellkosten des konventionellen und CO ₂ -basierten DME-Prozesses für die in Tab. 84 aufgeführten Inputdaten.	167
Tab. 81: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse zur Wirtschaftlichkeitsberechnung aus Kapitel 8. VK = CO ₂ -Vermeidungskosten, Z _{CO₂} = CO ₂ -Zertifikatspreis	172
Tab. 82: Quellen der beschafften Daten.	209
Tab. 83: Ergebnisse der Prüfung der technischen Verfügbarkeit der 100 ausgewählten Feinchemikalien aus Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben sowie die ProdCom Nr. der Stoffgruppen aus.....	256
Tab. 84: Parameter für die Simulation einer Kompressionskältemaschinen in Aspen Plus.	259
Tab. 85: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System CO ₂ und DME [195].	262
Tab. 86: Flüssig (X ¹) - Flüssig (X ²)-Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes für das System CO ₂ und H ₂ O [196].	263
Tab. 87: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System CO ₂ und MEOH [195].	263
Tab. 88: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System DME und MEOH [197].	264
Tab. 89: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die CO ₂ -basierte MeOH-Synthese bezogen auf Abb. 47 für Fall 8 aus Tab. 51 bei einer Produktionskapazität von 5000 Tonnen MeOH pro Tag.	268
Tab. 90: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten der CO ₂ -basierten MeOH-Synthese bezogen auf Abb. 48 für Fall 8 aus Tab. 51 bei einer Produktionskapazität von 5000 Tonnen MeOH pro Tag.	269
Tab. 91: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die konventionelle Dimethylether-Synthese bezogen auf Abb. 53. Die Bauteilkosten gelten für eine Produktionskapazität von 143,28 Tonnen Dimethylether pro Tag.	270
Tab. 92: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die CO ₂ -basierte DME-Synthese bezogen auf Abb. 54 für Fall 1 aus Tab. 70 bei einer Produktionskapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag.	271
Tab. 93: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten der CO ₂ -basierten DME-Synthese bezogen auf Abb. 55 für Fall 4 aus Tab. 70 bei einer Produktionskapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag.	272

12.3 Verzeichnis der Abkürzungen, Symbole und Indices

Abkürzung	Bedeutung
a	Jahr
BASF	Badische Anilin- u. Soda-Fabrik
BP	Britisch Petroleum
C	Verdichter
CAS	Chemical Abstracts Service
CCS	Carbon Capture and Storage
CCU	Carbon Capture and Utilisation
COM	Costs of Manufacturing
C-ZK	Verdichter mit Zwischenstufenkühlung
C-ZKK	Verdichter mit Zwischenstufenkühlung und Zwischenstufenkondensation
D	Durchmesser
DME	Dimethylether
E	Wärmetauscher, Kesselverdampfer oder Kondensator
ECHA	Europäische Chemikalienagentur
EOR	Enhanced Oil Recovery
EUROSTAT	Statistisches Amt der Europäischen Union
FB	Erdgasbefeuerter Dampferzeuger
Gew.-%	Gewichtsprozent
H	Höhe
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
I	Chemical Engineering Plant Cost Index
IEA	International Energy Agency
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
i.N.	im Normzustand
inkl.	inklusive
konv.	konventionell
L	Ligand
L	Länge
LHV	Lower Heating Value
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
M	Metall
M	Mantelseite des Wärmetauschers
MEA	Monoethanolamin
MeOH	Methanol
mol-%	Molprozent
NRTL	Non-Random-Two-Liquid
P	Pumpe
Peng-Rob	Peng-Robinson-Zustandsgleichung
PRWS	Peng-Robinson with Wong-Sander mixing rules
R	Kohlenwasserstoff-Ketten
R	Reaktor
R	Rohrseite des Wärmetauschers
Spez.	spezifische
SR	Schwartzentruber-Renon
T	Turbine
V	Behälter
Vol.-%	Volumenprozent

Lateinische Zeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	m^2	Wärmeübertragungsfläche
B_1 und B_2		Konstanten zur Berechnung der Bauteilkosten
C_B	€/Jahr	Kosten für Betriebsmittel
c_B	€/kg	spezifische Kosten für Betriebsmittel
C_{BM}	€	Bauteilkosten
C_{BM}^*	€	Bauteilkosten im Grundzustand
COM	€/Jahr	Herstellkosten
com	€/kg	spezifische Herstellkosten
com_{CO_2}	€/kg	spezifische Herstellkosten des CO ₂ -basierten Prozesses
$Com_{konv.}$	€/kg	spezifische Herstellkosten des konventionellen Prozesses
com_z	€/kg	spezifischen Herstellkosten unter Berücksichtigung von CO ₂ -Zertifikaten
C_P	€/Jahr	Personalkosten
c_P	€/kg	spezifische Personalkosten
C_p^*	US-\$	Anschaffungskosten in US-\$
$C_{P,€}$	€	Anschaffungskosten in Euro
$\bar{C}_{P,mL}(T)$	kJ/Kmol °C	Temperaturabhängige mittlere molare Wärmekapazität der Luft
$\bar{C}_{P,mV,i}$	kJ/mol K	Mittlere molare Wärmekapazität der Komponente i des Verbrennungsgases
C_R	€/Jahr	Rohstoffkosten
c_R	€/kg	spezifische Rohstoffkosten
D	m	Durchmesser
E		Schweißnahtfaktor
E_{CC}	kg _{CO₂} , emitt./kg _{CO₂} , abgesch	spezifische Emissionen der CO ₂ -Abtrennung
$E_{CO_2, B}$	g _{CO₂} /kWh _{th}	CO ₂ -Emissionen pro kWh _{th} verbranntem Erdgas
$E_{CO_2, B+F}$	g _{CO₂} /kWh _{th}	CO ₂ -Emissionen pro kWh _{th} verbranntem Erdgas inklusive der Erdgasbeschaffung
$E_{CO_2, G}$	g _{CO₂} /kWh _{th}	CO ₂ -Emissionen pro kWh _{th} verbranntes Erdgas inklusive der Erdgasbeschaffung und Speisewasserpumpe
E_S	kg _{CO₂} /kWh _{el}	spezifische CO ₂ -Emission der Stromerzeugung
F_{BM}		Bauteilkostenfaktor
F_{CI}	€	Investitionssumme
F_M		Materialfaktor
F_P		Druckfaktor
F_T		Überhitzungskorrektur
H'_m	kJ/kmol	Molare Enthalpie der in die Brennkammer eintretenden Stoffe
H''_m	kJ/kmol	Molare Enthalpie des aus der Brennkammer austretenden Verbrennungsgases
$H_{um,E}$	MJ/kmol	Molarer Heizwert des Erdgases
$H_{um,i}$	MJ/kmol	Molarer Heizwert der Komponente i
i		Kalkulationszins
k	W/m ²	Wärmeübertragungskoeffizient

Symbol	Einheit	Bedeutung
k	m/s	Empirische Konstante
K		Koeffiziente zur Berechnung der Anschaffungskosten
L	$\text{kmol}_{\text{Luft}}/\text{kmol}_{\text{Brennstoff}}$	Luftbedarf
m_{CO_2}	kg	Masse Kohlendioxid
M_{CO_2}	g/kmol	Molare Masse von Kohlendioxid
$m_{\text{CO}_2, \text{Gesamt}}$	Kg/h	Gesamte CO_2 -Emissionen
$m_{\text{CO}_2, \text{Netto}}$	kg	Netto- CO_2 -Emissionen des Prozesses
$m_{\text{CO}_2, \text{Netto}, \text{CO}_2}$	kg	Netto- CO_2 -Emissionen des CO_2 -basierten Prozesses
$m_{\text{CO}_2, \text{Netto}, \text{konv.}}$	kg	Netto- CO_2 -Emissionen des konventionellen Prozesses
M_E	kg/mol	Molare Masse des Erdgases
$m_{E,i}$	kg	Masse des eingesetzten Eduktes i
$\dot{m}_{E, kWh}$	kg/kWh _{th}	Masse an Erdgas pro kWh _{th}
$\dot{m}_{\text{H}_2\text{O}}$	kg/s	Massenstrom von Wasser
\dot{m}_p	kg/h	Massenstrom Produkt am Reaktorausgang
\dot{m}_p°	kg/h	Massenstrom Produkt am Reaktoreingang
m_P	kg/Jahr	Masse an Produktes pro Jahr
m_P	kg	Masse des Produktes
n_B	kmol	Stoffmenge des Brennstoffes
N_{np}		Anzahl der Anlagenbauteile
n_{O_2}	kmol	Stoffmenge Sauerstoff
N_P	kW	Leistungsaufnahme der Pumpe
N_P		Anzahl an Mitarbeitern pro Schicht
n_V	kmol	Stoffmenge Verbrennungsgase
$\text{O}_{2, \text{min}}$	$\text{kmol}_{\text{O}_2}/\text{kmol}_{\text{Brennstoff}}$	Mindestbedarf an Sauerstoff für die Verbrennung
p	bar	Betriebsdruck
p_K	Pa	Druck im Kondensator
$P_{\text{netto}, \text{CC}}$	MW _{el}	Nettoleistung des Kraftwerks mit CO_2 -Abtrennung
$P_{\text{netto}, \text{Ref}}$	MW _{el}	Nettoleistung des Kraftwerks ohne CO_2 -Abtrennung
p_S	MPa	Sättigungsdampfdruck
p_V	Pa	Druck im Verdampfer
\dot{Q}	kW oder W	Wärmestrom
Q_m	kJ/kmol _{Brennstoff}	Molare Wärme des Brennstoffes
$Q_{m, kWh}$	kWh _{th} /kmol _{Brennstoff}	Molarer Wärmestrom, kWh _{th} /kmol _{Brennstoff}
RK	kg/L _{Kat.} ·h	Reaktorkapazität
S	bar	Maximal zulässiger Belastungsdruck des Materials
SF		Stream-Faktor
S_R		stöchiometrische Zusammensetzung
T	Jahren	Abschreibungsdauer der Produktionsanlage
T_c	K	Kritische Temperatur
T_D	K	Temperatur des Dampfes
T_K	K	Kondensationstemperatur
T_L	K oder °C	Lufttemperatur
t_{min}	m	Mindestdicke des Behälters
T_V	K	Verdampfungstemperatur
T_V	K	Temperatur der Verbrennungsgase
T_s	K	Temperatur des Speisewassers
\dot{V}_{Gas}	m ³ /s	Volumenstrom der Gasphase
$\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}}$	m ³ /s	Volumenstrom von Wasser
VK	€/kg	CO_2 -Vermeidungskosten

Symbol	Einheit	Bedeutung
$V_{Kat.}$	m^3	Katalysatorvolumen
$V_{krit.}$	m/s	Kritische Gasgeschwindigkeit
V_{SA}	m^3	Volumen des Schwerkraftabscheiders
W_P	$€/kg$	Wert des Produktes
$x_{i,V}$		Molenbruch der Komponente i im Verbrennungsgas
$x_{i,B}$	Mol-%	Anteil der Komponente i im Brennstoff
$x_{O_2,L}$	mol_{O_2}/mol_{Luft}	Molenbruch von Sauerstoff in der Luft
Z		Größenparameter
Z_{CO_2}	$€/kg$	CO ₂ -Zertifikatspreis
$Z_{CO_2, real}$	$€/kg$	Realer CO ₂ -Zertifikatspreis

Griechische Zeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
$\Delta \tilde{H}_{R(T=298K)}$	kJ/mol	Standardreaktionsenthalpie
$\Delta h_{V,H_2O}(T_V)$	kJ/kg	Verdampfungsenthalpie von Wasser bei der Temperatur T_V
$\Delta \theta$	K	Mittlere logarithmische Temperaturdifferenz
ΔT	$^{\circ}C$	Höhe der Überhitzung
ΔT	K	Temperaturdifferenz
ζ	%	CO ₂ -Abtrenngrad
η_F		feuerungstechnischer Wirkungsgrad
η_P		Wirkungsgrad der Pumpe
λ		Luftverhältnis oder Luftzahl
ν		Stöchiometrischer Koeffizient
ρ	kg/m^3	Dichte
ρ_f	kg/m^3	Dichte der Flüssigkeit
ρ_G	kg/m^3	Dichte des Gases
$\rho(T)$	kg/m^3	Dichte in Abhängigkeit der Temperatur
$\psi_{CO_2,B}$	$kmol_{CO_2}/kmol_{Brennstoff}$	Stoffmenge CO ₂ pro Stoffmenge Brennstoff
$\psi_{i/B}$	$kmol/kmol_{Brennstoff}$	Zusammensetzung des Verbrennungsgases bezogen auf die eingesetzte Brennstoffmenge

Lateinische Indices

Symbol	Bedeutung
CO ₂	Kohlendioxid
CO _{2a}	abgeschiedenes CO ₂
CO _{2e}	emittiertes CO ₂
DME	Dimethylether
el	elektrisch
H ₂	Wasserstoff
MeOH	Methanol
P	Produkt
P	Pumpe
th	thermisch

12.4 Auflistung der betrachteten Stoffe und Reaktionen

Die Datenbasis, auf der die Vorauswahl der CO₂-basierten Prozesse in Kapitel 6 durchgeführt wird, ist in 123 Tabellen in diesem Kapitel zusammengefasst. Die Erfassung der Daten erfolgte im Zeitraum von Januar bis April 2013.

Tab. 82 zeigt über welche Datenbank beziehungsweise Firmen-Internetseiten die einzelnen Daten für die Beurteilung der Chemikalien ermittelt wurden.

Tab. 82: Quellen der beschafften Daten.

Daten	Quelle der Daten
CAS ¹ -Nummer	Datenbank SCI-Finder
SCI-Finder Referenzen	
Technische Verfügbarkeit	Prüfung anhand der Inventarliste <ul style="list-style-type: none"> der Handelsplattform Alibaba.com des Herstellerverzeichnisses Chemical Register
Masse nach ECHA	Internetseite der European Chemicals Agency
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom	ProdCom Datenbank
Marktpreis	<ul style="list-style-type: none"> ProdCom Datenbank; abgekürzt mit [ProdCom] niedrigster Angebotspreis auf Alibaba.com; abgekürzt mit [Alibaba]

¹ CAS= Chemical Abstracts Service (internationaler Bezeichnungsstandard für chemische Stoffe)

Datenbank SCI-Finder

SCI-Finder ist eine vom Chemical Abstracts Service, einer Abteilung der American Chemical Society, entwickelte Datenbank über chemische Stoffe, die seit dem Jahr 2008 web-basiert angeboten wird. SCI-Finder beinhaltet nach eigenen Angaben die weltweit größte Sammlung an wissenschaftlichen Informationen zu über 70 Mio. chemischen Substanzen. Zu jeder Substanz können alle Veröffentlichungen, die in der Datenbank vorliegen, angezeigt und eingesehen werden.

Alibaba.com

Alibaba.com [99] ist eine Handelsplattform mit Verwaltungssitz in Hangzhou (China) und gehört zur Alibaba Group. Über die Handelsplattform können weltweit Unternehmen ihre Angebote für Produkte einstellen, die direkt für die Kunden sichtbar sind. Nach eigenen Angaben von Alibaba.com stammen die Hersteller und Kunden aus über 250 Ländern und Regionen. Die Suche nach dem gewünschten Stoff kann unter anderem über die CAS-Nummer erfolgen.

Chemical Register

Chemical Register [156] ist ein Online-Herstellerverzeichnis für Chemikalien, das die Hersteller mit Kunden zusammenbringt. Nach eigenen Angaben von Chemical Register sind 25.000 Verkäufer mit über 750.000 Produkten registriert. Direkte Preisangebote der Hersteller werden nicht veröffentlicht. Die Suche nach dem gewünschten Stoff kann unter anderem über die CAS-Nummer erfolgen.

ECHA

Chemische Stoffe, die in Europa hergestellt beziehungsweise verwendet werden und eine Masse von 100 bis 1000 Tonnen pro Jahr erreichen, mussten bis spätestens Anfang des Jahres 2013 bei der europäischen Chemikalienagentur (ECHA) mit Hauptsitz in Helsinki (Finnland) registriert werden. Die Aufgabe der ECHA besteht in der Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung von chemischen Stoffen innerhalb der Europäischen Union. Auf ihrer Internetseite veröffentlicht die ECHA die Produktionsmenge der registrierten Stoffe in Bereichen von Zehnerpotenzen (z.B. 1 bis 10 Mio. Tonnen). Außerdem werden Daten über Gesundheitsgefahren und Umweltgefährdung sowie physikalisch-chemische Werte für die registrierten Substanzen angegeben. Die Suche nach den Stoffen kann in der Datenbank unter anderem über die CAS-Nummer erfolgen. Derzeit sind bei der ECHA etwa 12.000 Substanzen registriert, deren Anzahl ständig zunimmt.

ProdCom-Datenbank

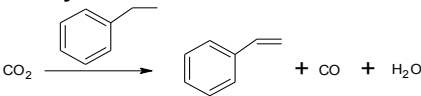
ProdCom (französisch für: Production Communautaire) [97] bezeichnet die EU-Produktionsstatistik für den Bergbau und das verarbeitende Gewerbe. Die Grundlage für die Erhebung ist die Verordnung (EWG) Nr. 3924/91 des Rates zur Einführung einer Gemeinschaftserhebung über die Produktion von Gütern [157]. Jedem der produzierten Güter ist eine individuelle Nummer zugeordnet (ProdCom-Nr.). Die ProdCom-Datenbank beinhaltet unter anderem die gesamte Produktionsmenge eines Stoffes oder bestimmter Stoffgruppen einschließlich der hergestellten Mengen als Zwischenprodukt sowie gesondert die Mengen, die für den Handel bestimmt sind und verkauft wurden. Dabei kann innerhalb der Datenbank auf die Produktionsmengen der einzelnen oder gesamten EU-Staaten zugegriffen werden. Neben den Produktionsmengen werden für die verkauften Stoffe oder Stoffgruppen die erzielten Erlöse angegeben, mit denen der durchschnittliche Preis für die einzelnen Stoffe oder Stoffgruppen ermittelt werden kann.

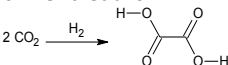
Die bei der Recherche in dieser Arbeit verwendeten Daten, die Anfang des Jahres 2013 vom statistischen Amt der Europäischen Union (EUROSTAT) veröffentlicht wurden, beziehen sich dabei auf das Jahr 2011.

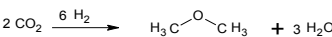
1. Ameisensäure		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-81]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{H}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	C H ₂ O ₂
CAS-Nummer:	1333-74-0	64-18-6
ProdCom-Nr.:	20111150	20143250
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Ameisensäure
Molmasse, g/mol	2,0158	46,0258
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,956
SCI-Finder Referenzen		54141
Technische Verfügbarkeit:	ja	ja
Masse nach ECHA, kg		100.000.000 – 1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Ameisensäure, ihre Salze und Ester: Verkauft: 390.119.028 kg Produziert: 540.000.000 kg
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2	0,69 [ProdCom] 0,497-0,780 [Alibaba]

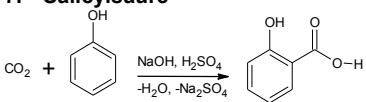
2. Formaldehyd		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-81]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ H}_2} \text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	C H ₂ O
CAS-Nummer:	1333-74-0	50-00-0
ProdCom-Nr.:	20111150	20146111
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Formaldehyd
Molmasse, g/mol	2,0158	30,0258
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		1,46
SCI-Finder Referenzen		98589
Technische Verfügbarkeit:	ja	ja
Masse nach ECHA, kg		>1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Formaldehyd: Verkauft: 1.111.370.985 kg Produziert: 3.289.565.345 kg
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	0,6535 [ProdCom] (2011)

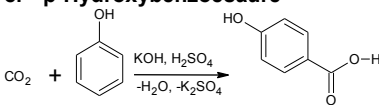
3. Methanol		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-81]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{3 \text{ H}_2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{H} + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	CH ₃ OH
CAS-Nummer:	1333-74-0	67-56-1
ProdCom-Nr.:	20111150	20142210
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Methanol
Molmasse, g/mol	2,0158	32,0416
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		1,37
SCI-Finder Referenzen		≈ 230000
Technische Verfügbarkeit:	ja	ja
Masse nach ECHA, kg		10.000.000.000 – 100.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Methanol Verkauft: 1.258.889.660 kg (2010) Produziert: 1.801.465.730 kg (2010)
Marktpreis	Siehe Kapitel 4.2.2	0,412 €/kg (Europa, Mai 2014) [155]

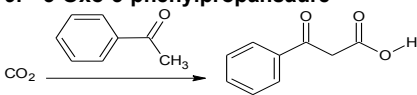
4. Styrol 		Quelle Reaktion: [52]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₁₀	C ₈ H ₈
CAS-Nummer:	100-41-4	100-42-5
ProdCom-Nr.:	20141260	20141250
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Ethylbenzen	Styrol
Molmasse, g/mol	106,159	104,143
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,42
SCI-Finder Referenzen		92675
Technische Verfügbarkeit:	ja	ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000-10.000.000.000	1.000.000.000-10.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ethylbenzol: Verkauft: 906.562.275 Produziert: 4.359.262.902	Styren/Styrol: Verkauft: 3.520.133.000 Produziert: 4.229.162.000
Marktpreis, €/kg	0,613 [ProdCom]	0,9607 [ProdCom] 1,1-1,3 [Alibaba]

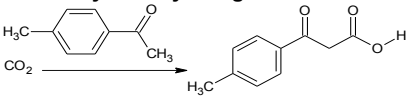
5. Oxalsäure 		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-81]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	C ₂ H ₂ O ₄
CAS-Nummer:	1333-74-0	144-62-7
ProdCom-Nr.:	20111150	20143383
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Oxalsäure
Molmasse, g/mol	2,0158	90,0358
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,9776
SCI-Finder Referenzen		≈ 50000
Technische Verfügbarkeit:	ja	ja
Masse nach ECHA, kg		10.000.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Oxalsäure, Alzelaensäure, Sebacinäure, andere acyclische und alicyclische mehrbasige Carbonsäuren Verkauft: 128.956.348 Produziert: 156.633.798
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	2,286 €/kg [ProdCom] 0,827-1,149 [Alibaba]

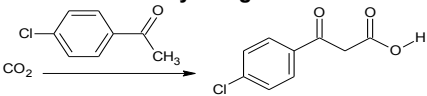
6. Dimethylether 		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-81]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	C ₂ H ₆ O
CAS-Nummer:	1333-74-0	115-10-6
ProdCom-Nr.:	20111150	20146310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Dimethylether
Molmasse, g/mol	2,0158	46,067
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		1,91
SCI-Finder Referenzen		13475
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		10.000.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Phenol: Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Acyclische Ether und ihre Halogen-, Nitro-, oder Nitrosoderivate: Verkauft: 2.145.273.712 kg Produziert: 2.267.419.995 kg
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	0,909 [ProdCom] 0,766-0,81 [Alibaba]

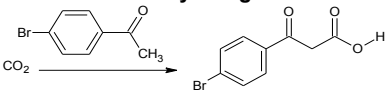
7. Salicylsäure 		Quelle Reaktion: [71, S. 79] [13, S. 90-99]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₆ O	H ₆ C ₇ O ₂
CAS-Nummer:	108-95-2	69-72-7
ProdCom-Nr.:	20147360	21101030
IUPAC-/Trivial-Namen:	Phenol	o-Hydroxybenzoesäure
Molmasse, g/mol	94,1124	138,121
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,318
SCI-Finder Referenzen		39081
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		10.000.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 103.636.200 Produziert: 308.787.710	Salicylsäure, ihre Salze und Ester: Verkauft: 9.343.497 Produziert: 20.762.712
Marktpreis, €/kg	1,048 €/kg [ProdCom]	2,84 €/kg (2010) [ProdCom]

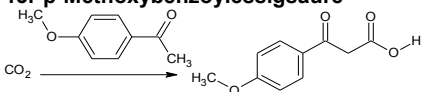
8. p-Hydroxybenzoesäure 		Quelle Reaktion: [71, S. 79] [13, S. 90-99]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₆ O	H ₆ C ₇ O ₂
CAS-Nummer:	108-95-2	99-96-7
ProdCom-Nr.:	20147360	2101050
IUPAC-/Trivial-Namen:	Phenol	p-Hydroxybenzoesäure
Molmasse, g/mol	94,1124	138,121
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,318
SCI-Finder Referenzen		17065
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		1.000.000 – 10.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 103.636.200 Produziert: 308.787.710	Ortho-Salicylsäure, ihre Salze und Ester: Verkauft: 6.981.259 (2011) Produziert: 9.113.450 kg (2008)
Marktpreis, €/kg	1,048 €/kg [ProdCom]	5,24 €/kg [ProdCom]

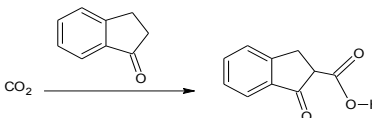
9. 3-Oxo-3-phenylpropansäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₈ C ₈ O	H ₈ C ₉ O ₃
CAS-Nummer:	98-86-2	614-20-0
ProdCom-Nr.:	20146231	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Acetophenon	3-Oxo-3-phenylpropansäure
Molmasse, g/mol	120,14	164,153
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,268
SCI-Finder Referenzen		237
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000 – 100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Ketone ohne andere Sauerstofffunktionen: Verkauft: 83.256.966 Produziert: 111.566.160	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	2,10 [ProdCom] 0,77-768,23 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

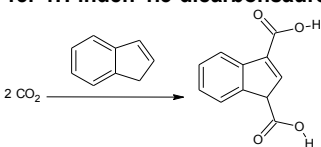
10. Methylbenzoylessigsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O	C ₁₀ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	122-00-9	13422-78-1
ProdCom-Nr.:	20146231	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	p-Methylacetophenon	4-Methylbenzoylessigsäure
Molmasse, g/mol	134,169	178,179
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,2469
SCI-Finder Referenzen		27
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Ketone ohne andere Sauerstofffunktionen: Verkauft: 83.256.966 Produziert: 111.566.160	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	2,10 [ProdCom] 0,77-76,9 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

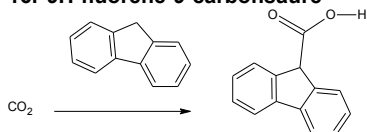
11. 4-Chlorbenzoylessigsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₇ Cl O	C ₉ H ₇ Cl O ₃
CAS-Nummer:	99-91-2	17589-68-3
ProdCom-Nr.:	20146231	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Chlorphenylmethylketon	4-Chlorbenzoylessigsäure
Molmasse, g/mol	154,58	198,59
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,221
SCI-Finder Referenzen		21
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Ketone ohne andere Sauerstofffunktionen: Verkauft: 83.256.966 Produziert: 111.566.160	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	2,10 [ProdCom] 0,77-76,13 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

12. 4-Brombenzoylessigsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₇ Br O	C ₉ H ₇ Br O ₃
CAS-Nummer:	99-90-1	64929-35-7
ProdCom-Nr.:	20146239	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Bromphenylmethylketon	4-Brombenzoylessigsäure
Molmasse, g/mol	199,035	243,045
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,181
SCI-Finder Referenzen		12
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Ketone ohne andere Sauerstofffunktionen: Verkauft: 83.256.966 Produziert: 111.566.160	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	2,10 [ProdCom] 0,77-5126,12 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

13. p-Methoxybenzoylessigsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O ₂	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
CAS-Nummer:	100-06-1	13422-77-0
ProdCom-Nr.:	-	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	p-Methoxyphenylmethylketon	p-Methoxybenzoylessigsäure
Molmasse, g/mol	150,169	194,18
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,226
SCI-Finder Referenzen		47
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	0,77-5126,12 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

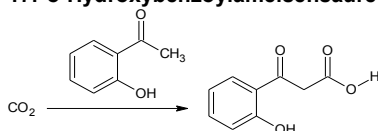
14. 1-Oxo-2-indanencarbonsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₈ C ₉ O	C ₁₀ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	83-33-0	6742-29-6
ProdCom-Nr.:	20146231	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Indanon	1-Oxo-2-indanencarbonsäure
Molmasse, g/mol	132,15	176,163
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		18
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Ketone ohne andere Sauerstofffunktionen: Verkauft: 283.783.593	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	0,77-76,13 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

15. 1H-inden-1.3-dicarbonsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₈ C ₉	H ₈ C ₁₁ O ₄
CAS-Nummer:	95-13-6	82947-33-9
ProdCom-Nr.:	-	20143440
IUPAC-/Trivial-Namen:	Inden	1H-inden-1.3-dicarbonsäure
Molmasse, g/mol	116,15	204,17
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,43
SCI-Finder Referenzen		3
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	-	Carbonsäuren aromatisch und mehrbasisch sowie Anhydride, Ester, Salze... Verkauft: 413.235.797 Produziert: 516.790.178
Marktpreis, €/kg	0,77 [Alibaba]	0,87 [ProdCom]

16. 9H-fluorene-9-carbonsäure

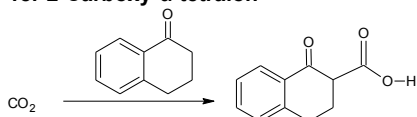
Quelle Reaktion:
[29, S. 8-15]

	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₁₀ C ₁₃	H ₁₀ C ₁₄ O ₂
CAS-Nummer:	86-73-7	1989-33-9
ProdCom-Nr.:		20143370
IUPAC-/Trivial-Namen:	9H-Fluoren	9H-fluorene-9-carbonsäure
Molmasse, g/mol	166,209	210,219
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,209
SCI-Finder Referenzen		339
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	-	Einbasige aromatische Carbonsäuren, ihre Anhydride, Salze, Ester, Peroxide, ... Verkauft: 3.445.906 Produziert: 4.235.963
Marktpreis, €/kg	0,77-38,45 [Alibaba]	22,94 [ProdCom]

17. o-Hydroxybenzoylameisensäure

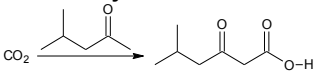
Quelle Reaktion:
[31, S. 317]

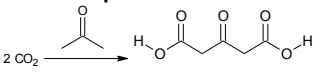
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₆ O ₂	C ₉ H ₆ O ₄
CAS-Nummer:	118-93-4	17392-16-4
ProdCom-Nr.:	-	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	o-Hydroxyacetophenon	o-Hydroxybenzoylameisensäure
Molmasse, g/mol	136,143	180,1532
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,244
SCI-Finder Referenzen		25
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	-	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	1,537-2,306 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

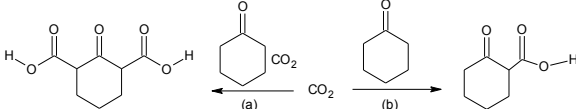
18. 2-Carboxy-α-tetralon

Quelle Reaktion:
[29, S. 8-15]

	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₀ O	C ₁₁ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	529-34-0	62952-26-5
ProdCom-Nr.:	-	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Tetralone	2-Carboxy-α-tetralon
Molmasse, g/mol	146,179	190,189
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,231
SCI-Finder Referenzen		16
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	-	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	0,461-3,84 [Alibaba]	2,55 [ProdCom]

19. 5-Methyl-3-oxohexansäure		Quelle Reaktion: [31, S. 317]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₂ O	C ₇ H ₁₂ O ₃
CAS-Nummer:	108-10-1	131991-42-9
ProdCom-Nr.:	20146215	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:		5-Methyl-3-oxohexansäure
Molmasse, g/mol	100,15	144,16
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,305
SCI-Finder Referenzen		7
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	10.000.000- 100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 68.893.557 (2011) Produziert: 146.288.584 kg (2010)	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	1,55 [ProdCom]	2,55 [ProdCom]

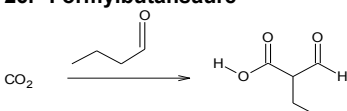
20. 3-Oxopentandicarbonsäure		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₆ C ₃ O	C ₅ H ₆ O ₅
CAS-Nummer:	67-64-1	542-05-2
ProdCom-Nr.:	20146211	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Aceton	3-Oxopentandicarbonsäure
Molmasse, g/mol	58,0774	146,097
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,6024
SCI-Finder Referenzen		670
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000 – 10.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aceton: Verkauft: 1.511.289.467 Produziert: 1.537.428.452	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	0,835 [ProdCom]	2,55 [ProdCom] 19,14- 22,1 [Alibaba]

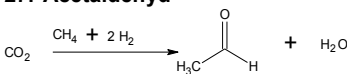
21. 2-Oxo-1,3-cyclohexandicarbonsäure (a) 22. 2-Carboxycyclohexanon (b)			Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
			
	Co-Reaktand	Produkt (a)	Produkt (b)
Summenformel:	H ₁₀ C ₆ O	C ₈ H ₁₀ O ₅	C ₇ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	108-94-1	22775-31-1	18709-01-8
ProdCom-Nr.:	20146233	20143475	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Cyclohexanon	2-Oxo-1,3-cyclohexandicarbonsäure	2-Carboxy-cyclohexanon
Molmasse, g/mol	98,139	186,15	142,149
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,472	0,309
SCI-Finder Referenzen		8	125
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	Nein
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000 – 10.000.000.000	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Cyclohexanon und Methylcyclohexanon Verkauft: 17.7644.211 Produziert: 1.275.245.795	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198	
Marktpreis, €/kg	1,28 [ProdCom]	2,55 [ProdCom]	

23. Phenylpropionsäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₆	C ₉ H ₈ O ₂
CAS-Nummer:	536-74-3	637-44-5
ProdCom-Nr.:	20141290	20143370
IUPAC-/Trivial-Namen:	Phenylacetylen	Phenylpropionsäure
Molmasse, g/mol	102,12	146,13
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,3011
SCI-Finder Referenzen		883
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Cyclische Kohlenwasserstoffe: Verkauft: ≈ 800.000.000 Produziert: 1.500.019.080	Einbasige aromatische Carbonsäuren, ihre Anhydride, Salze, Ester, Peroxide, ... Verkauft: 3.445.906 Produziert: 4.235.963
Marktpreis, €/kg	0,77-38,45 [Alibaba] 0,74 [ProdCom]	22,94 [ProdCom]

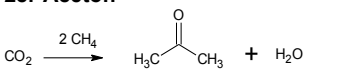
24. 4-Hydroxy-4-phenyl-2-butansäure 		Quelle Reaktion: [29, S. 8-15]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₈ O	C ₁₀ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	4187-87-5	62952-24-3
ProdCom-Nr.:	20141290	20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	α-Phenylpropargylalkohol	4-Hydroxy-4-phenyl-2-butansäure
Molmasse, g/mol	132,15	176,16
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		6
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Cyclische Kohlenwasserstoffe: Verkauft: ≈ 800.000.000 Produziert: 1.500.019.080	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	0,77-76,9 [Alibaba] 0,74 [ProdCom]	2,55 [ProdCom]

25. Formylameisensäure 		Quelle Reaktion: [158]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₄ O	C ₃ H ₄ O ₃
CAS-Nummer:	75-07-0	298-12-4
ProdCom-Nr.:		20143475
IUPAC-/Trivial-Namen:	Acetaldehyd	Formylameisensäure
Molmasse, g/mol	44,0516	88,0616
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,77
SCI-Finder Referenzen		6704
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000 – 100.000	10.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 68.610.142 Produziert: 154.767.142	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketofunktionen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198
Marktpreis, €/kg	1,027 [ProdCom]	2,55 [ProdCom] 0,77-1,53 [Alibaba]

26. Formylbutansäure			Quelle Reaktion: [158]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₈ O ₃	
CAS-Nummer:	123-72-8	4442-98-2	
ProdCom-Nr.:	20146115	20143475	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Butanal	Formylbutansäure	
Molmasse, g/mol	72,1032	116,113	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,379	
SCI-Finder Referenzen		4	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Butanol (Butyraldehyd und normales Isomer): Verkauft: 153.507.914 Produziert: 660.444.614	Carbonsäuren mit Alkohol-, Phenol-, Aldehyd- oder Ketalen: Verkauft: 283.783.593 Produziert: 337.476.198	
Marktpreis, €/kg	1,01 [ProdCom]	2,55 [ProdCom]	

27. Acetaldehyd			Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93]
			
	Co-Reaktand	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄ O
CAS-Nummer:	1333-74-0	74-82-8	75-07-0
ProdCom-Nr.:	20111150	-	20146113
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Methan	Acetaldehyd
Molmasse, g/mol	2,0158	16,04	44,0516
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,99
SCI-Finder Referenzen			46145
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg			10.000 - 100.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³		Acetaldehyd: Verkauft: 68.610.142 Produziert: 154.767.142
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	Erdgas: ≈ 0,34 €/kg ⁽¹⁾	1,027 [ProdCom]

⁽¹⁾ Berechnet aus: 0,0318 €/kWh [95] (siehe Tab. 29) und einem Heizwert von 38,5 MJ/kg

28. Aceton			Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	CH ₄	C ₃ H ₆ O	
CAS-Nummer:	74-82-8	67-64-1	
ProdCom-Nr.:	-	20146211	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methan	Aceton	
Molmasse, g/mol	16,04	58,0774	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,75	
SCI-Finder Referenzen		127874	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg		1.000.000.000 – 10.000.000.000	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Aceton: Verkauft: 1.511.289.467 Produziert: 1.537.428.452	
Marktpreis, €/kg	Erdgas: ≈ 0,34 €/kg ⁽¹⁾	0,835 [ProdCom]	

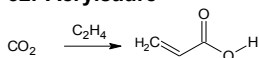
⁽¹⁾ Berechnet aus: 0,0318 €/kWh [95] (siehe Tab. 29) und einem Heizwert von 38,5 MJ/kg

29. Essigsäure		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93, 158]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{CH}_4} \text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	CH ₄	C ₂ H ₄ O ₂
CAS-Nummer:	74-82-8	64-19-7
ProdCom-Nr.:	-	20143271
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methan	Essigsäure
Molmasse, g/mol	16,04	60,0516
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,7328
SCI-Finder Referenzen		167319
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		1.000.000.000 – 10.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Essigsäure: Verkauft: 602.112.996 kg Produziert: 860.789.231
Marktpreis, €/kg	Erdgas: ≈ 0,34 €/kg ⁽¹⁾	0,467 [ProdCom]

⁽¹⁾ Berechnet aus: 0,0318 €/kWh [95] (siehe Tab. 29) und einem Heizwert von 38,5 MJ/kg

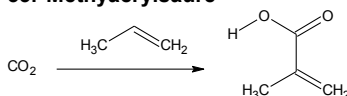
30. Benzoesäure		Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Benzol}} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{H}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₆	C ₇ H ₆ O ₂
CAS-Nummer:	71-43-2	65-85-0
ProdCom-Nr.:	20141223	20143363
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzol	Benzoesäure
Molmasse, g/mol	78,1074	122,117
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,36
SCI-Finder Referenzen		49591
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	10.000.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Benzol: Verkauft: 6.269.218.827 kg	Benzoesäure; Salze und Ester Verkauft: 160.983.861 Produziert: ≈ 150.000.000
Marktpreis, €/kg	0,673 [ProdCom]	1,677 [ProdCom] 0,77 [Alibaba]

31. Propanol			Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$			
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈ O
CAS-Nummer:	1333-74-0	74-85-1	71-23-8
ProdCom-Nr.:	20111150		20142220
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Ethylen	1-Propanol
Molmasse, g/mol	2,0158	28,05	60,09
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,73
SCI-Finder Referenzen			48271
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg			10.000.000 – 100.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³		Propanol: Verkauft: 336.199.579 Produziert: 490.524.885
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	0,79 [ProdCom]	1,033 [ProdCom]

32. Acrylsäure

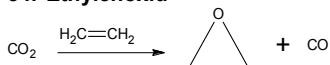
Quelle Reaktion:
[31, S. 310-311]
[29, S. 80-93]

	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₄	C ₃ H ₄ O ₂
CAS-Nummer:	74-85-1	79-10-7
ProdCom-Nr.:		20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethylen	Acrylsäure
Molmasse, g/mol	28,05	72,061
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,61
SCI-Finder Referenzen		67335
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		1.000.000.000 – 10.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Acrylsäure und Salze sowie andere Monocarbonsäuren: Verkauft: 714.015.365 Produziert: 1.553.892.421
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	1,12 [ProdCom] 2,06-2,68 [Alibaba]

33. Methacrylsäure

Quelle Reaktion:
[31, S. 317]

	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆ O ₂
CAS-Nummer:	115-07-1	79-41-4
ProdCom-Nr.:	20141140	20143330
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Propen	Methylacrylsäure
Molmasse, g/mol	42,0774	86,0874
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,51
SCI-Finder Referenzen		40722
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		100.000.000– 1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Propen: Verkauft: 9.675.379.967 Produziert: 13.772.150.530 kg	Methylacrylsäure und ihre Salze: Verkauft: 63.263.697 (2010) Produziert: ≈ 90.000.000 (2011)
Marktpreis, €/kg	0,781 [ProdCom]	1,77 [ProdCom] (2010)

34. Ethylenoxid

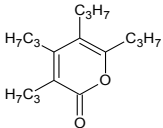
Quelle Reaktion:
[31, S. 310-311]
[29, S. 80-93]

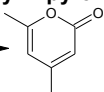
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₄	C ₂ H ₄ O
CAS-Nummer:	74-85-1	75-21-8
ProdCom-Nr.:		20146373
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethylen	Ethylenoxid
Molmasse, g/mol	28,05	86,0874
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,5112
SCI-Finder Referenzen		25719
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		> 1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Ethylenoxid: Verkauft: 921.292.982 Produziert: 2.168.603.903
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	0,84 [ProdCom] (2010)

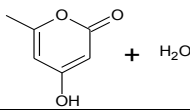
35. Propionsäure $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{H}_2} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$			Quelle Reaktion: [31, S. 310-311] [29, S. 80-93]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	H ₂	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆ O ₂
CAS-Nummer:	1333-74-0	74-85-1	79-09-4
ProdCom-Nr.:	20111150		20143280
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Ethylen	Propionsäure
Molmasse, g/mol	2,0158	28,05	74,07
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,59
SCI-Finder Referenzen			40329
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg			100.000.000-1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³		
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	0,79 [ProdCom]	0,075-0,758 [Alibaba]

36. 4,6-Dibutyl-2-pyron $\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ H}_9\text{C}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}} \text{H}_9\text{C}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$			Quelle Reaktion: [159]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₆ H ₁₀	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	
CAS-Nummer:	693-02-7	65095-32-1	
ProdCom-Nr.:	20141190	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Hexin	4,6-Dibutyl-2-pyron	
Molmasse, g/mol	82,139	208,288	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,211	
SCI-Finder Referenzen		3	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe, (außer Ethylen, Propen, Buten, Buta-1.3-dien und Isopren): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

37. Tetraethylpyron $\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ Et}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Et}} \text{Et}_4\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}$			Quelle Reaktion: [160, S. 633] [161]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₆ H ₁₀	C ₁₃ H ₂₀ O ₂	
CAS-Nummer:	928-49-4	67530-99-8	
ProdCom-Nr.:	20141190	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	3-Hexin	4,6-Dibutyl-2-pyron	
Molmasse, g/mol	82,139	208,288	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,211	
SCI-Finder Referenzen		11	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe; (außer siehe 36.): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

38. Tetrapropyl-2-pyranon			Quelle Reaktion: [162]
$2 \text{ H}_7\text{C}_3\text{—}\equiv\text{C—C}_3\text{H}_7 \xrightarrow{\text{CO}_2}$ 			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₈ H ₁₄	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	
CAS-Nummer:	1942-45-6	77664-31-4	
ProdCom-Nr.:	20141190	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	4-Octin	Tetrapropyl-2-pyranon	
Molmasse, g/mol	110,08	262,37	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,16	
SCI-Finder Referenzen		5	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoff; (außer siehe 36.): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

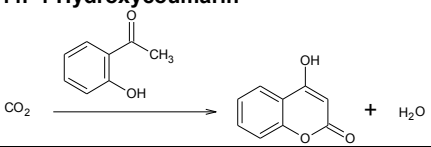
39. 4,6-Dimethyl-2-pyron			Quelle Reaktion: [34, 163]
$2 \text{ H}_3\text{C—}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{CO}_2}$ 			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₃ H ₄	C ₇ H ₈ O ₂	
CAS-Nummer:	74-99-7	675-09-2	
ProdCom-Nr.:	2110319	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Propin	4,6-Dimethyl-2-pyron	
Molmasse, g/mol	40,06	126,149	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,354	
SCI-Finder Referenzen		135	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe; (außer siehe 36.): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

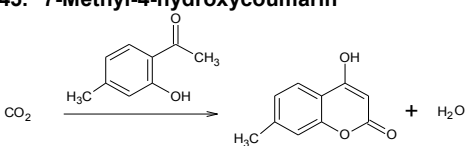
40. 4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on			Quelle Reaktion: [164]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3}$ 			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₅ H ₈ O ₂	C ₆ H ₈ O ₃	
CAS-Nummer:	123-54-6	675-10-5	
ProdCom-Nr.:	20146219	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2,4-Pentanedion	4-Hydroxy-6-methyl-2H-pyran-2-on	
Molmasse, g/mol	100,11	126,149	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,349	
SCI-Finder Referenzen		700	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Ketone ohne andere Sauerstoffverbindungen: Verkauft: 14.883.098 Produziert: 80.000.000	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	3,246 [ProdCom] 2,69-3,22 [Alibaba]	27,82 [ProdCom] 0,77-764,99 [Alibaba]	

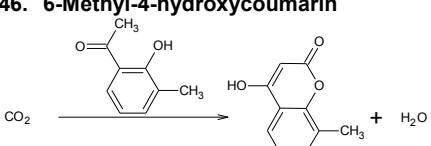
41. 4-Hydroxy-5,6-dimethylpyran-2-on		Quelle Reaktion: [164]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₀ O ₂	C ₇ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	815-57-6	50405-45-3
ProdCom-Nr.:	20146239	21103110
IUPAC-/Trivial-Namen:	3-Methyl-2,4-pentanedion	4-Hydroxy-5,6-dimethylpyran-2-on
Molmasse, g/mol	114,139	140,1332
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,314
SCI-Finder Referenzen		23
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Ketone ohne andere Sauerstoffverbindungen: Verkauft: 14.883.098 Produziert: 80.000.000	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556
Marktpreis, €/kg	3,246 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]

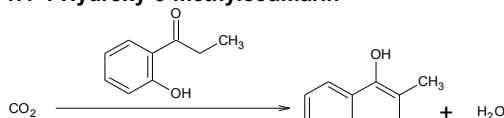
42. 4-Hydroxy-6-phenyl-2H-pyran-2-on		Quelle Reaktion: [165]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	C ₁₁ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	93-91-4	5526-38-5
ProdCom-Nr.:	20146239	21103110
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Benzoyl-2-propanon	4-Hydroxy-6-phenyl-2H-pyran-2-on
Molmasse, g/mol	162,179	188,17
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,233
SCI-Finder Referenzen		79
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Ketone ohne andere Sauerstoffverbindungen: Verkauft: 14.883.098 Produziert: 80.000.000	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556
Marktpreis, €/kg	3,246 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]

43. 1,4-Diethyl-5,6,7,8-tetrahydro-3H-2-benzopyran-3-on		Quelle Reaktion: [166]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₂ H ₁₈	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
CAS-Nummer:	61827-89-2	111395-92-7
ProdCom-Nr.:	20141190	21103110
IUPAC-/Trivial-Namen:	3,9-Dodecadiyn	1,4-Diethyl-5,6,7,8-tetrahydro-3H-2-benzopyran-3-on
Molmasse, g/mol	162,26	196,32
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,2241
SCI-Finder Referenzen		5
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe; (außer siehe 36.): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]

44. 4-Hydroxycoumarin 		Quelle Reaktion: [29, S. 40, 167]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₆ O ₂	C ₉ H ₆ O ₃
CAS-Nummer:	188-93-4	1076-38-6
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	o-Hydroxyacetophenon	4-Hydroxycoumarin
Molmasse, g/mol	136,143	162,1374
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,2714
SCI-Finder Referenzen		2374
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom] 15,32-91,89 [Alibaba]

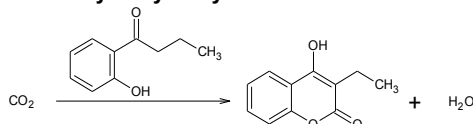
45. 7-Methyl-4-hydroxycoumarin 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O ₂	C ₁₀ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	6921-64-8	18692-77-8
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Hydroxy-4-methylphenylmethylketon	7-Methyl-4-hydroxycoumarin
Molmasse, g/mol	150,169	176,16
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		78
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

46. 6-Methyl-4-hydroxycoumarin 		Quelle Reaktion: [29, S. 40]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O	C ₁₀ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	699-91-2	24631-83-2
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Acetyl-6-methylphenol	7-Methyl-4-hydroxycoumarin
Molmasse, g/mol	150,169	176,16
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		87
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

47. 4-Hydroxy-3-methylcoumarin

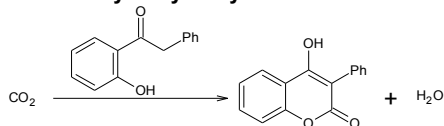
Quelle Reaktion:
[29, S. 40, 167]

	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O ₂	C ₁₀ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	610-99-1	15074-17-6
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	o-Hydroxypropiophenon	4-Hydroxy-3-methylcoumarin
Molmasse, g/mol	150,169	176,163
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		78
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

48. 3-Ethyl-4-hydroxycumarin

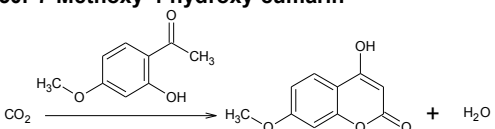
Quelle Reaktion:
[167]

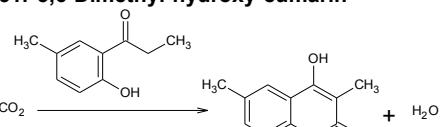
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	C ₁₁ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	2887-61-8	21315-28-6
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Hydroxybutyrophenon	3-Ethyl-4-hydroxycumarin
Molmasse, g/mol	164,19	190,189
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,231
SCI-Finder Referenzen		20
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Siehe 47	Siehe 47
Marktpreis, €/kg	Siehe 47	Siehe 47

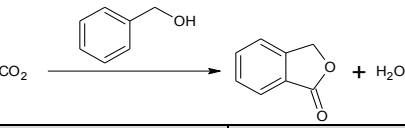
49. 3-Phenyl-4-hydroxycumarin

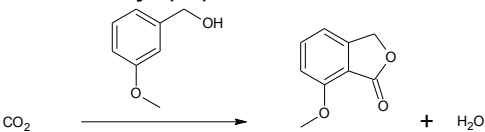
Quelle Reaktion:
[167]

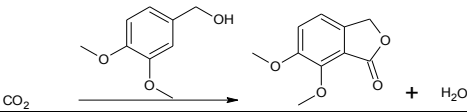
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₂ O ₂	C ₁₅ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	2491-31-8	1786-05-6
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	2'-Hydroxy-2-phenylacetophenon	3-Phenyl-4-hydroxycumarin
Molmasse, g/mol	212,23	238,229
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,184
SCI-Finder Referenzen		116
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

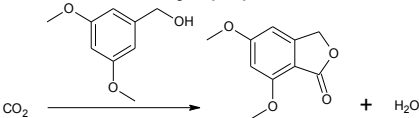
50. 7-Methoxy-4-hydroxy-cumarin 		Quelle Reaktion: [167]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₀ O ₃	C ₁₀ H ₈ O ₄
CAS-Nummer:	552-41-0	17575-15-4
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	4-Methoxy-2-hydroxyacetophenon	7-Methoxy-4-hydroxy-cumarin
Molmasse, g/mol	166,169	192,1632
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,229
SCI-Finder Referenzen		116
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

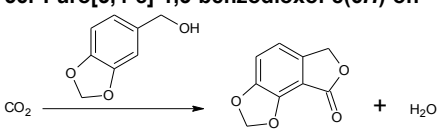
51. 3,6-Dimethyl-hydroxy-cumarin 		Quelle Reaktion: [167]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	C ₁₁ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	938-45-4	118157-94-1
ProdCom-Nr.:	20142410	20145210
IUPAC-/Trivial-Namen:	2'-Hydroxy-5'-methylpropiophenone	3,6-Dimethyl-hydroxy-cumarin
Molmasse, g/mol	164,19	190,189
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,23
SCI-Finder Referenzen		8
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige Phenole: Verkauft: 2.255.400.563 Produziert: 2.132.691.777	Heterocyclen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom sowie Coumarin, Methyl- und Ethyl-Coumarin, aber keine anderen Lactone: Verkauft: 60.000.000 kg Produziert: 157.910.468
Marktpreis, €/kg	1,115 [ProdCom]	25,0 [ProdCom]

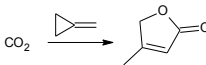
52. 1(3H)-Isobenzofuranon 		Quelle Reaktion: [168]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₆ O	C ₈ H ₆ O ₂
CAS-Nummer:	100-51-6	87-41-2
ProdCom-Nr.:	20142375	21103110
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzenemethanol	1(3H)-Isobenzofuranon
Molmasse, g/mol	108,1332	134,127
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,328
SCI-Finder Referenzen		2065
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000 – 100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Alkohole, ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro-, oder Nitrosoderivate: Verkauft: 50.000.000 Produziert: 26.666.584	Lactone ohne Coumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556
Marktpreis, €/kg	2,26 [ProdCom]	27,82 [ProdCom] 0,38-7,65 [Alibaba]

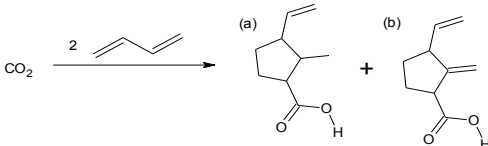
53. 7-Methoxy-1(3H)-isobenzofuranon			Quelle Reaktion: [168]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₈ H ₁₀ O ₂	C ₉ H ₈ O ₃	
CAS-Nummer:	6971-51-3	28281-58-5	
ProdCom-Nr.:	20146350	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	3-Methoxybenzylalkohol	7-Methoxy-3H-isobenzofuran-1-on	
Molmasse, g/mol	138,159	164,1532	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,268	
SCI-Finder Referenzen		66	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Etherphenole, Etheralkoholphenole und ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro-, Nitrosoderivate: Verkauft: 33.663.864kg	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	2,63 [ProdCom] 2,3-4,61 [Alibaba]	27,82 [ProdCom]	

54. 6,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon			Quelle Reaktion: [168]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₉ H ₁₂ O ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
CAS-Nummer:	93-03-8	569-31-3	
ProdCom-Nr.:	20146350	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	3,4-Dimethoxybenzylalkohol	6,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon	
Molmasse, g/mol	168,18	194,179	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,226	
SCI-Finder Referenzen		142	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Etherphenole, Etheralkoholphenole und ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro-, Nitrosoderivate: Verkauft: 33.663.864kg	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	2,63 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

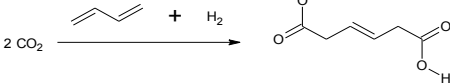
55. 5,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon			Quelle Reaktion: [168]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₉ H ₁₂ O ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
CAS-Nummer:	705-76-0	3465-69-8	
ProdCom-Nr.:	20146350	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	3,5-Dimethoxybenzylalkohol	5,7-Dimethoxy-1(3H)-isobenzofuranon	
Molmasse, g/mol	168,18	194,179	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,226	
SCI-Finder Referenzen		66	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Etherphenole, Etheralkoholphenole und ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro-, Nitrosoderivate: Verkauft: 33.663.864kg	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	2,63 [ProdCom] 0,77-768,23 [Alibaba]	27,82 [ProdCom]	

56. Furo[3,4-e]-1,3-benzodioxol-8(6H)-on 		Quelle Reaktion: [168]	
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₈ H ₆ O ₃	C ₉ H ₆ O ₄	
CAS-Nummer:	495-76-1	4741-65-5	
ProdCom-Nr.:	20146350	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	1,3-Benzodioxole-5-methanol	Furo[3,4-e]-1,3-benzodioxol-8(6H)-on	
Molmasse, g/mol	152,14	178,13	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,24	
SCI-Finder Referenzen		16	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Etherphenole, Etheralkoholphenole und ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro-, Nitrosoderivate: Verkauft: 33.663.864kg	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	2,63 [ProdCom] 0,461-3,844 [Alibaba]	27,82 [ProdCom]	

57. 4-Methyl-2(5H)-furanon 		Quelle Reaktion: [169, S. 655]	
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₄ H ₆	C ₅ H ₆ O ₂	
CAS-Nummer:	6142-73-0	6124-79-4	
ProdCom-Nr.:	20141290	21103110	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methylenecyclopropan	4-Methyl-2(5H)-furanon	
Molmasse, g/mol	54,087	98,0974	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,448	
SCI-Finder Referenzen		195	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Cyclische Kohlenwasserstoffe: Verkauft: 800.000.000 Produziert: 1.603.873.740	Lactone ohne Cumarin, Methylcumarin und Ethylcumarin: Verkauft: 13.535.079 Produziert: 67.994.556	
Marktpreis, €/kg	0,739 [ProdCom]	27,82 [ProdCom]	

58. 3-Ethenyl-2-methyl-cyclopentancarboxylsäure (a) 59. 3-Ethenyl-2-methylen-cyclopentancarboxylsäure (b) 		Quelle Reaktion: [170]	
	Co-Reaktand	Produkt (a)	Produkt (b)
Summenformel:	C ₈ H ₈	C ₉ H ₁₂ O ₂	C ₉ H ₁₂ O ₂
CAS-Nummer:	106-99-0	108451-44-1	108451-43-0
ProdCom-Nr.:	20141150	20143310	20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Butadien	3-Ethenyl-2-methyl-cyclopentancarboxylsäure	3-Ethenyl-2-methylen-cyclopentancarboxylsäure
Molmasse, g/mol	54,08	152,18	152,18
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,289	0,289
SCI-Finder Referenzen		2	4
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000 – 10.000.000.000	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe; Buten (Butylene) und dessen Isomere: Verkauft: 1.264.740.287 Produziert: 2.124.422.925	Ungesättigte acyclische und alicyclische einbasige Carbonsäuren und ihre Anhydride, Halogendide, Peroxide, Peroxysäuren und ihre Derivate: Verkauft: 714.015.365 Produziert: 314.330.450	
Marktpreis, €/kg	0,829551 [ProdCom]	1,12 [ProdCom]	

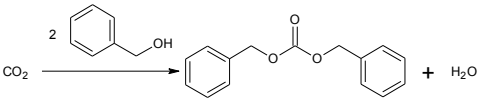
60. 5-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure (a) 61. 6-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure (b)			Quelle Reaktion: [171]
	Co-Reaktand	Produkt (a)	Produkt (b)
Summenformel:	C ₅ H ₈	C ₁₁ H ₁₆ O ₂	C ₁₁ H ₁₆ O ₂
CAS-Nummer:	78-79-5	134226-08-7	134226-09-8
ProdCom-Nr.:	20141160	20143310	20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Isopren	5-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure	6-Methyl-2-(1-methylethyliden)-4,6-heptadiensäure
Molmasse, g/mol	68,11	180,23	180,23
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,244	0,244
SCI-Finder Referenzen		1	1
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	Nein
Masse nach ECHA, kg	100.000.000 – 1.000.000.000	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoff, (außer Ethylen, Propen, Buten, Buta-1,3-dien und Isopren): Verkauft: 1.407.641.962 Produziert: 2.394.559.370:	Ungesättigte acyclische und alicyclische einbasige Carbonsäuren und ihre Anhydride, Halogendide, Peroxide, Peroxysäuren und ihre Derivate: Verkauft: 714.015.365 Produziert: 314.330.450	
Marktpreis, €/kg	0,79 [ProdCom] 0,99- 1,46 [Alibaba]	1,12 [ProdCom]	

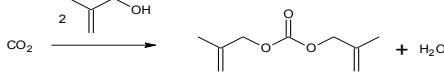
62. 3-Hexendisäure			Quelle Reaktion: [29]
			
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt (b)
Summenformel:	H ₂	C ₄ H ₆	C ₆ H ₈ O ₄
CAS-Nummer:	1333-74-0	106-99-0	29311-53-3
ProdCom-Nr.:	20111150	20141150	20143383
IUPAC-/Trivial-Namen:	Wasserstoff	Butadien	3-Hexendisäure
Molmasse, g/mol	2,0158	54,08	144,123
kgCO ₂ /kgProdukt			0,61
SCI-Finder Referenzen			1
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg		1.000.000.000 – 10.000.000.000	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 8.953.589.955 m ³ Produziert: 18.461.149.686 m ³	Ungesättigte acyclische Kohlenwasserstoffe; Buten (Butylen) und dessen Isomere: Verkauft: 1.264.740.287 Produziert: 2.124.422.925	Oxalsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, andere acyclische und alicyclische mehrbasige Carbonsäuren: Verkauft: 128.956.348 Produziert: 128.029.922
Marktpreis, €/kg	Siehe Kapitel 4.2.2	0,82 [ProdCom]	2,29 [ProdCom]

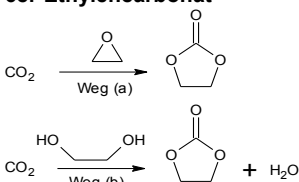
63. Dimethylcarbonat		Quelle Reaktion: [172] [173]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ MeOH}} \text{CH}_3\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	CH ₃ OH	C ₃ H ₆ O ₃
CAS-Nummer:	67-56-1	616-38-6
ProdCom-Nr.:	24142210	-
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methanol	Dimethylcarbonat
Molmasse, g/mol	32,0419	90,077
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,488
SCI-Finder Referenzen		12401
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000 – 100.000.000.000	100.000.000 – 1.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Verkauft: 1.258.889.660 kg (2010) Produziert: 1.801.465.730 kg (2010)	-
Marktpreis, €/kg	0,1935 [ProdCom]	0,83- 0,91 [Alibaba]

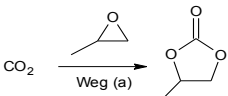
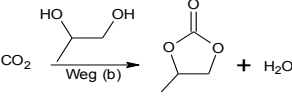
64. Diethylcarbonat		Quelle Reaktion: [174] [173]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ EtOH}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₆ O	C ₅ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	64-17-5	105-58-8
ProdCom-Nr.:	20147400 20147500 (vergällt)	-
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethanol	Diethylcarbinat
Molmasse, g/mol	46,0674	118,129
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,372
SCI-Finder Referenzen		9592
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000- 100.000.000.000	10.000-100.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		-
Marktpreis, €/kg	0,63 €/l =0,4977€/kg vergällt [ProdCom]	1,89-2,35 [Alibaba]

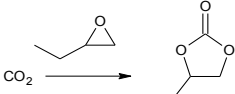
65. Diallylcarbonat		Quelle Reaktion: [175]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ CH}_2=\text{CH}-\text{OH}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OCH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₆ O	C ₇ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	107-18-6	15022-08-9
ProdCom-Nr.:	20142270	20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Propen-1-ol	Diallylcarbonat
Molmasse, g/mol	58,0774	142,149
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,309
SCI-Finder Referenzen		318
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000 – 100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige ungesättigte Alkohole: Verkauft: 26.634.200 Produziert: 203.668.335	Ungesättigte acyclische sowie alicyclische einbasige Carbonsäuren und ihre Anhydride und Ester. Verkauft: 714.015.365 Produziert: 1.553.892.421
Marktpreis, €/kg	5,82 [ProdCom]	1,12 [ProdCom]

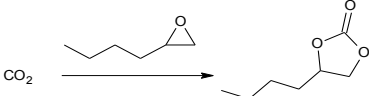
66. Benzylcarbonat 		Quelle Reaktion: [175]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₈ O	C ₁₅ H ₁₄ O ₃
CAS-Nummer:	100-51-6	3459-92-5
ProdCom-Nr.:		20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzylalkohol	Benzyl carbonate
Molmasse, g/mol	108,1332	242,2606
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,181
SCI-Finder Referenzen		235
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	-	Ungesättigte acyclische sowie alicyclische einbasige Carbonsäuren und ihre Anhydride und Ester. Verkauft: 714.015.365 Produziert: 1.553.892.421
Marktpreis, €/kg	5,07-8,19 [Alibaba]	1,12 [ProdCom]

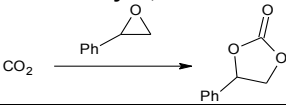
67. Bis(methallyl)carbonate 		Quelle Reaktion: [175]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₈ O	C ₉ H ₁₄ O ₃
CAS-Nummer:	513-42-8	64057-79-0
ProdCom-Nr.:	20142270	20143310
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Methyl-2-propen-1-ol	Bis(methallyl) carbonate
Molmasse, g/mol	72,1032	170,2006
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,258
SCI-Finder Referenzen		21
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige ungesättigte Alkohole: Verkauft: 26.634.200 Produziert: 203.668.335	Ungesättigte acyclische sowie alicyclische einbasige Carbonsäuren und ihre Anhydride und Ester. Verkauft: 714.015.365 Produziert: 1.553.892.421
Marktpreis, €/kg	5,82 [ProdCom]	1,12 [ProdCom]

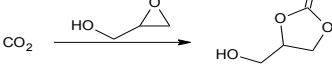
68. Ethylencarbonat			Quelle Reaktion: Weg (a) [36] Weg (b) [37]
			
	Co-Reaktand Weg (a)	Co-Reaktand Weg (b)	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₄ O	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₄ O ₃
CAS-Nummer:	75-21-8	107-21-1	96-49-1
ProdCom-Nr.:	20146373	20142310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethylenoxid	Ethylenglycol	Ethylencarbonate
Molmasse, g/mol	44,0516	62,07	88,0616
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,499
SCI-Finder Referenzen			16653
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	>1.000.000.000		>1.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ethylenoxid: Verkauft: 921.292.982 Produziert: 2.168.603.903	Ethylenglycol: Verkauft: 1.081.614.437 Produziert: 1.092.941.361	
Marktpreis, €/kg	0,84 [ProdCom]	0,628 [ProdCom] 0,71-1,169 [Alibaba]	1,36-1,89 [Alibaba]

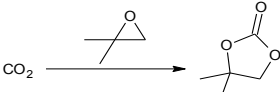
69. Propylencarbonat			Quelle Reaktion: Weg (a) [176, S. 3082-3082] Weg (b) [37]
			
	Co-Reaktand Weg (a)	Co-Reaktand Weg (b)	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₆ O	C ₃ H ₆ O ₂	C ₄ H ₆ O ₃
CAS-Nummer:	75-56-9	57-55-6	108-32-7
ProdCom-Nr.:	20146375	20142320	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Propylenoxid	Ethylenglycol	Propylencarbonat
Molmasse, g/mol	58,0774	76,09	102,0874
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,431
SCI-Finder Referenzen			17180
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	>1.000.000.000		>1.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Propylenoxid: Verkauft: 1.739.022.705 Produziert: 2.404.516.099	Propylenglycol: Verkauft: 586.796.051 Produziert: 570.244.516	
Marktpreis, €/kg	1,35 [ProdCom] 0,76-7,65 [Alibaba]	0,656 [ProdCom] 1,169-1,44 [Alibaba]	0,985-1,023 [Alibaba]

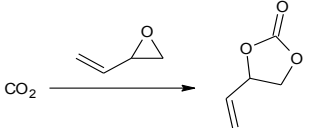
70. 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on			Quelle Reaktion: [176, S. 3082-3082] [177]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₈ O ₃	
CAS-Nummer:	106-88-7	4437-85-8	
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Ethylloxiran	4-Ethyl-1,3-Dioxolan-2-on	
Molmasse, g/mol	72,104	116,1132	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,379	
SCI-Finder Referenzen		1179	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	>1.000.000	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, - phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]	

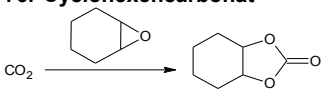
71. 4-Butyl-1,3-dioxolan-2-on			Quelle Reaktion: [176, S. 3082-3082] [177]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₈ H ₁₂ O	C ₇ H ₁₂ O ₃	
CAS-Nummer:	1436-34-6	66675-43-2	
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Butylloxiran	4-Butyl-1,3-dioxolan-2-on	
Molmasse, g/mol	100,1548	144,1648	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,305	
SCI-Finder Referenzen		139	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, - phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]	

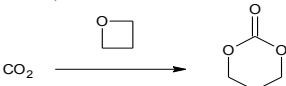
72. 4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on 		Quelle Reaktion: [176, S. 3082-3082] [177]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₈ O	C ₉ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	96-09-3	4427-92-3
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Phenyloxiran	4-Phenyl-1,3-dioxolan-2-on
Molmasse, g/mol	120,1432	164,153
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,268
SCI-Finder Referenzen		420
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, -phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]

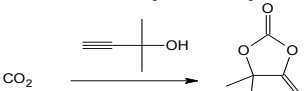
73. 4-(Hydroxymethyl)- 3-dioxolan-2-on 		Quelle Reaktion: [178]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₆ O ₂	C ₄ H ₆ O ₄
CAS-Nummer:	556-52-5	931-40-8
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Oxiranmethanol	4-(Hydroxymethyl)- 3-dioxolan-2-on
Molmasse, g/mol	74,0774	118,0874
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,372
SCI-Finder Referenzen		610
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, -phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]

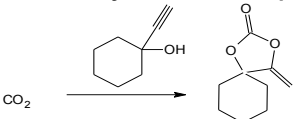
74. 1,1-Dimethylethylencarbonat 		Quelle Reaktion: [177]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₈ O	C ₅ H ₈ O ₃
CAS-Nummer:	558-30-5	4437-69-8
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225
IUPAC-/Trivial-Namen:	Isobutylenoxid	1,1-Dimethylethylencarbonat
Molmasse, g/mol	72,103	116,1132
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,379
SCI-Finder Referenzen		65
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, -phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]

75. 4-Ethenyl-1,3-dioxolan-2-on		Quelle Reaktion: [177]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₆ O	C ₅ H ₆ O ₃
CAS-Nummer:	930-22-3	4427-96-7
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225
IUPAC-/Trivial-Namen:	Epoxycyclobuten	4-Ethenyl-1,3-dioxolan-2-on
Molmasse, g/mol	70,0874	114,0974
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,385
SCI-Finder Referenzen		548
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, -phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]

76. Cyclohexencarbonat		Quelle Reaktion: [179]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₀ O	C ₇ H ₁₀ O ₃
CAS-Nummer:	286-20-4	4389-22-4
ProdCom-Nr.:	20146379	20145225
IUPAC-/Trivial-Namen:	1,2-Cyclohexenoxid	Cyclohexencarbonat
Molmasse, g/mol	98,139	142,149
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,309
SCI-Finder Referenzen		140
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Epoxide außer Ethylenoxid und Propylenoxid, Epoxyalkohole, -phenole und -ether mit dreigliedrigem Ring; ihre Halogen-, Sulfo-, Nitro- oder Nitrosoderivate: Verkauft: 188.594.132 Produziert: 197.735.422	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000
Marktpreis, €/kg	1,071 [ProdCom] 0,78-1,56 [Alibaba]	5,78 [ProdCom]

77. 1,3-Dioxan-2-on 			Quelle Reaktion: [178]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₃ H ₆ O	C ₄ H ₆ O ₃	
CAS-Nummer:	503-30-0	2453-03-4	
ProdCom-Nr.:	20145225	20145225	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Oxetan	1,3-Dioxan-2-on	
Molmasse, g/mol	58,0774	102,0874	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,431	
SCI-Finder Referenzen		802	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff, nur als Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	
Marktpreis, €/kg	5,78 [ProdCom]	5,78 [ProdCom] 0,77-1,53 [Alibaba]	

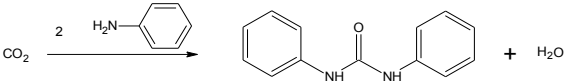
78. 4,4-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxolan-2-on 			Quelle Reaktion: [180] [181]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₅ H ₈ O	C ₆ H ₈ O ₃	
CAS-Nummer:	115-19-5	4437-80-3	
ProdCom-Nr.:	20142270	20145225	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Methyl-3-butin-2-ol	4,4-Dimethyl-5-methylen-1,3-dioxolan-2-on	
Molmasse, g/mol	84,1132	128,1232	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,343	
SCI-Finder Referenzen		64	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige ungesättigte Alkohole: Verkauft: 26.634.200 Produziert: 203.668.335	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	
Marktpreis, €/kg	5,82 [ProdCom]; 0,77-76,9 [Alibaba]	5,78 [ProdCom]	

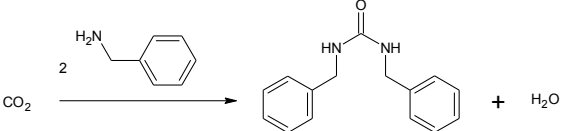
79. 4-Methylene-1,3-dioxaspiro[4.5]decan-2-on 			Quelle Reaktion: [181]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₈ H ₁₂ O	C ₉ H ₁₂ O ₃	
CAS-Nummer:	78-27-3	92474-80-1	
ProdCom-Nr.:	20142270	20145225	
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Hydroxy-1-ethynylcyclohexan	4-Methylene-1,3-dioxaspiro[4.5]decan-2-on	
Molmasse, g/mol	124,17	168,1848	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,26	
SCI-Finder Referenzen		27	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Einwertige ungesättigte Alkohole: Verkauft: 26.634.200 Produziert: 203.668.335	Heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff als einziges Heteroatom(e), ohne Lactone: Verkauft: 52.600.000 Produziert: 88.400.000	
Marktpreis, €/kg	5,82 [ProdCom]	5,78 [ProdCom]	

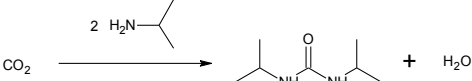
0,77-76,9 [Alibaba]		
80. Harnstoff		Quelle Reaktion: [31, S. 321, 71, S. 67]
$\text{CO}_2 \xrightarrow{2 \text{ NH}_3} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	NH ₃	C H ₄ N ₂ O
CAS-Nummer:	7664-41-7	57-13-6
ProdCom-Nr.:	20151075	20153130 20153180
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ammoniak	Urea Harnstoff
Molmasse, g/mol	17,0337	60,0616
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,732
SCI-Finder Referenzen		133424
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000 – 100.000.000.000	10.000.000.000 - 100.000.000.000
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Ammoniak wasserfrei: Verkauft: 3.560.672.888 Produziert: 11.661.990.661	
Marktpreis, €/kg	0,40 [ProdCom]	0,55 [ProdCom]

81. N,N-Bisphenylmethylurea		Quelle Reaktion: [182]
$2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₁₃ H ₁₃ N	C ₂₇ H ₂₄ N ₂ O
CAS-Nummer:	91-00-9	6744-64-5
ProdCom-Nr.:	20144159	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	α-Phenylbenzenemethanamin	N,N-Bisphenylmethylurea
Molmasse, g/mol	183,24	392,47
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,112
SCI-Finder Referenzen		30
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 82.876.753 Produziert: 600.000.000	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,83 [ProdCom] 0,461-3,844 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

82. N,N'-Dicyclohexylurea		Quelle Reaktion: [182] [47, S. 1813] [45, 46]
$2 \text{ C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CO}_2} \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHC}_6\text{H}_{11} + \text{H}_2\text{O}$		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₃ N	C ₁₃ H ₂₄ N ₂ O
CAS-Nummer:	108-91-8	2387-23-7
ProdCom-Nr.:	20144130	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Cyclohexanamin	N,N'-Dicyclohexylurea
Molmasse, g/mol	93,125	212,2448
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,207
SCI-Finder Referenzen		618
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	10.000.000-100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- oder Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000 Produziert: 115.000.000	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom] 0,77-1,54 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

83. N,N'-Diphenylurea			Quelle Reaktion: [182] [47, S. 1813]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₆ H ₇ N	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O	
CAS-Nummer:	62-53-3	102-07-8	
ProdCom-Nr.:	20144151	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Anilin	N,N'-Diphenylurea	
Molmasse, g/mol	93,125	212,2448	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,207	
SCI-Finder Referenzen		1715	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000-10.000.000.000	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Anilin und dessem Salze: Verkauft: 704.758.902 Produziert: 1.046.196.875	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	1,04 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]	

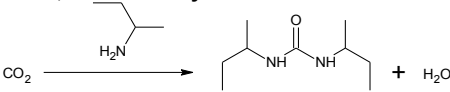
84. N,N'-Bis(phenylmethyl)urea			Quelle Reaktion: [182] [47, S. 1813]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₇ H ₉ N	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O	
CAS-Nummer:	100-46-9	1466-67-7	
ProdCom-Nr.:	20144159	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzylamin	N,N'-Bis(phenylmethyl)urea	
Molmasse, g/mol	107,1511	240,2964	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,183	
SCI-Finder Referenzen		295	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	1.000.000 – 10.000.000	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 82.876.753 Produziert: 600.000.000	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	2,83 [ProdCom] 0,77-7,69 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]	

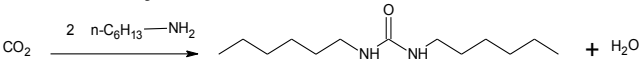
85. N,N'-Diisopropylurea			Quelle Reaktion: [182] [47, S. 1813]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₃ H ₉ N	C ₇ H ₁₆ N ₂ O	
CAS-Nummer:	75-31-0	4128-37-4	
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Propanamin	N,N'-Diisopropylurea	
Molmasse, g/mol	59,11	144,2164	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,30516	
SCI-Finder Referenzen		136	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	>10.000.000	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-7,69 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]	

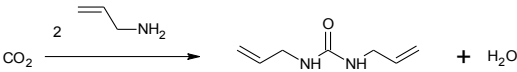
86. N,N'-Dipropylurea		Quelle Reaktion: [182] [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₉ N	C ₇ H ₁₆ N ₂ O
CAS-Nummer:	107-10-8	623-95-0
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	n-Propylamin	N,N'-Dipropylurea
Molmasse, g/mol	59,11	144,216
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,3051
SCI-Finder Referenzen		122
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,9 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

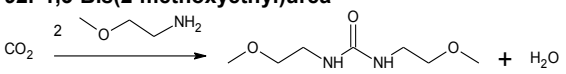
87. N,N'-Dibutylurea		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ N	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
CAS-Nummer:	109-73-9	1792-17-2
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Butanamin	N,N'-Dibutylurea
Molmasse, g/mol	73,1369	156,268
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,281
SCI-Finder Referenzen		261
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,9 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

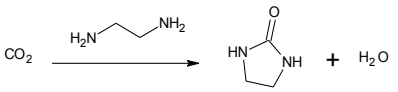
88. N,N'-Diisobutylurea		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ N	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
CAS-Nummer:	78-81-9	1189-23-7
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Isobutylamin	N,N'-Diisobutylurea
Molmasse, g/mol	73,1369	156,268
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,281
SCI-Finder Referenzen		42
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,9 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

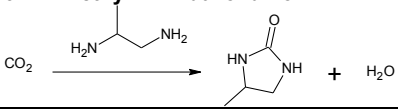
89. N,N'-Di-sec-butylurea		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ N	C ₉ H ₂₀ N ₂ O
CAS-Nummer:	513-49-5	869-79-4
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	sec-Butylamin	N,N'-Di-sec-butylurea
Molmasse, g/mol	73,1369	156,268
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,2816
SCI-Finder Referenzen		28
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]

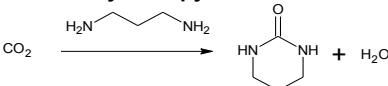
90. N,N'-Dihexylurea		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₅ N	C ₁₃ H ₂₈ N ₂ O
CAS-Nummer:	111-26-2	2763-88-4
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Hexanamin	N,N'-Dihexylurea
Molmasse, g/mol	101,1885	225,371
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,195
SCI-Finder Referenzen		76
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]

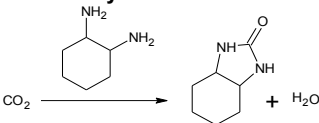
91. N,N'-Diallylurea		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
		
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₇ N	C ₇ H ₁₂ N ₂ O
CAS-Nummer:	107-11-9	1801-72-5
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Aminopropylen	N,N'-Diallylurea
Molmasse, g/mol	57,0953	140,1848
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,3139
SCI-Finder Referenzen		96
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,13 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

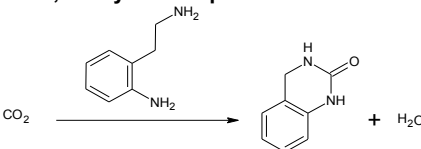
92. 1,3-Bis(2-methoxyethyl)urea 		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₉ N O	C ₇ H ₁₆ N ₂ O ₃
CAS-Nummer:	109-85-3	6849-92-9
ProdCom-Nr.:	20144119	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Methoxyethanamine	1,3-Bis(2-methoxyethyl)urea
Molmasse, g/mol	75,11	176,216
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,249
SCI-Finder Referenzen		9
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]

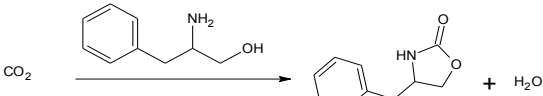
93. 2-Imidazolidinon 		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₆ N ₂	C ₃ H ₆ N ₂ O
CAS-Nummer:	107-15-3	120-93-4
ProdCom-Nr.:	20144129	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethylenediamin	2-Imidazolidinon
Molmasse, g/mol	60,1032	86,0974
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,511
SCI-Finder Referenzen		1947
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	>10.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 92.314.546 Produziert: 109.292.925	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,48 [ProdCom] 0,77-22,99 [Alibaba]	1,006 [ProdCom] 5,02-8,04 [Alibaba]

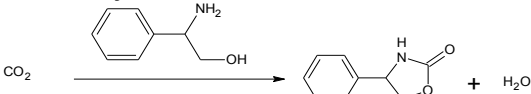
94. 4-Methyl-2-imidazolidinon 		Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₁₀ N ₂	C ₄ H ₈ N ₂ O
CAS-Nummer:	78-90-0	6531-31-3
ProdCom-Nr.:	20144129	20144310
IUPAC-/Trivial-Namen:	Propylenediamine	4-Methyl-2-imidazolidinon
Molmasse, g/mol	74,129	100,1232
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,439
SCI-Finder Referenzen		89
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000-10.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 92.314.546 Produziert: 109.292.925	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000
Marktpreis, €/kg	2,48 [ProdCom] 0,77-76,9 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]

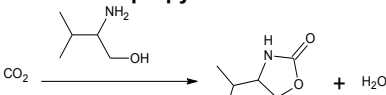
95. Tetrahydro-2-pyrimidinon			Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₃ H ₁₀ N ₂	C ₄ H ₈ N ₂ O	
CAS-Nummer:	109-76-2	1852-17-1	
ProdCom-Nr.:	20144129	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	3-Aminopropylamin	Tetrahydro-2-pyrimidinon	
Molmasse, g/mol	74,129	100,1232	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}	-	0,439	
SCI-Finder Referenzen	-	363	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 92.314.546 Produziert: 109.292.925	Harnstoffderivate und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	2,48 [ProdCom] 0,77-768,23 [Alibaba]	1,006 [ProdCom]	

96. Hexahydro-2-benzimidazolinon			Quelle Reaktion: [47, S. 1813]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₆ H ₁₄ N ₂	C ₇ H ₁₂ N ₂ O	
CAS-Nummer:	694-83-7	1123-97-3	
ProdCom-Nr.:	20144130	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	1,2-Cyclohexanediamin	Hexahydro-2-benzimidazolinon	
Molmasse, g/mol	114,19	140,1848	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}	-	0,3139	
SCI-Finder Referenzen	-	26	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- und Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000	Harnstoffderivate; und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]	

97. 3,4-Dihydro-1H-quinazolin-2-on			Quelle Reaktion: [183, S. 3043]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₇ H ₁₀ N ₂	C ₈ H ₈ N ₂ O	
CAS-Nummer:	48108-93-6	66655-67-2	
ProdCom-Nr.:	20144170	20144310	
IUPAC-/Trivial-Namen:	-	3,4-Dihydro-1H-quinazolin-2-on	
Molmasse, g/mol	122,169	148,1632	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}	-	0,297	
SCI-Finder Referenzen	-	23	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Nein	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Polyamide und ihre Derivate, Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 77.453.858 Produziert: 800.000.000	Harnstoffderivate; und Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 70.000.000 Produziert: 160.000.000	
Marktpreis, €/kg	8,646 [ProdCom]	1,006 [ProdCom]	

98. 4-Benzylloxazolidin-2-on 		Quelle Reaktion: [183, S. 3039] [49]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₉ H ₁₃ N O	C ₁₀ H ₁₁ N O ₂
CAS-Nummer:	5267-64-1	102029-44-7
ProdCom-Nr.:	20144239	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	Phenylalaninol	4-Benzylloxazolidin-2-on
Molmasse, g/mol	151,027	177,19
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,248
SCI-Finder Referenzen		445
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom] 0,77-768,23 [Alibaba]	33,29 [ProdCom] 0,765-3,828 [Alibaba]

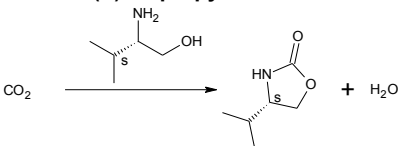
99. 4-Phenyl-1,3-oxazolidin-2-on 		Quelle Reaktion: [49]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₁₁ N O	C ₉ H ₉ N O ₂
CAS-Nummer:	7568-92-5	90319-52-1
ProdCom-Nr.:	5267-64-1	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	β-Aminophenethylalkohol	4-Phenyl-1,3-oxazolidin-2-on
Molmasse, g/mol	137,17	163,17
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,269
SCI-Finder Referenzen		297
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom]	33,29 [ProdCom] 0,76-3,82 [Alibaba]

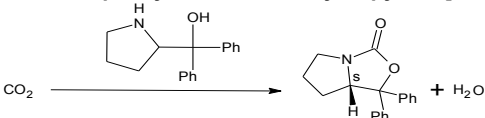
100. 4-Isopropylloxazolidin-2-on 		Quelle Reaktion: [183, S. 3039] [49]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₅ H ₁₃ N O	C ₆ H ₁₁ N O ₂
CAS-Nummer:	2026-48-4	17016-83-0
ProdCom-Nr.:	5267-64-1	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Amino-3-methyl-1-Butanol	4-Isopropylloxazolidin-2-on
Molmasse, g/mol	103,1627	129,1569
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,34
SCI-Finder Referenzen		435
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom] 0,77-3844,97 [Alibaba]	33,29 [ProdCom] 0,77-764,99 [Alibaba]

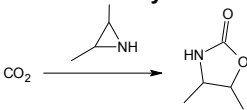
101. 5-Phenyl- 2-oxazolidinon		Quelle Reaktion: [184, 185]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₈ H ₁₁ N O	C ₉ H ₉ N O ₂
CAS-Nummer:	2549-14-6	7693-77-8
ProdCom-Nr.:	5267-64-1	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	α-Aminomethyl-benzenemethanol	5-Phenyl- 2-oxazolidinon
Molmasse, g/mol	137,17	163,17
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,269
SCI-Finder Referenzen		92
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom]	33,29 [ProdCom]

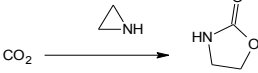
102. 3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-on		Quelle Reaktion: [186]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₅ N O	C ₄ H ₇ N O ₂
CAS-Nummer:	109-83-1	19836-78-3
ProdCom-Nr.:	20144239	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-(Methylamino)-ethanol	3-Methyl-1,3-oxazolidin-2-on
Molmasse, g/mol	75,11	101,1053
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,435
SCI-Finder Referenzen		387
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	>1.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom]	33,29 [ProdCom]

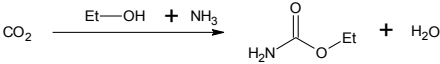
103. 2-Oxazolidinon		Quelle Reaktion: [47, S. 1813] [49] [186]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₇ N O	C ₃ H ₅ N O ₂
CAS-Nummer:	141-43-5	497-25-6
ProdCom-Nr.:	20144239	21102070
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Aminoethanol	2-Oxazolidinon
Molmasse, g/mol	61,0853	87,0795
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,505
SCI-Finder Referenzen		1580
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	100.000.000-1.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom] 0,922-1,307 [Alibaba]	33,29 [ProdCom]

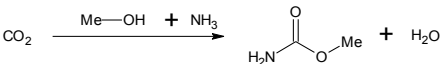
104. 4(S)-Isopropyloxazolidin-2-on			Quelle Reaktion: [49]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₅ H ₁₃ N O	C ₆ H ₁₁ N O ₂	
CAS-Nummer:	2026-48-4	17016-83-0	
ProdCom-Nr.:	20144239	21102070	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Amino-3-methyl-(2S)-1-butanol	4(S)-Isopropyloxazolidin-2-on	
Molmasse, g/mol	103,1627	129,1627	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,34	
SCI-Finder Referenzen		437	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg	
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom] 0,77-385,24 [Alibaba]	33,29 [ProdCom] 0,77-766,63 [Alibaba]	

105. Diphenyl-5,6,7,7a-tetrahydropyrrolo[1,2-c]oxazol-3(1H)-on			Quelle Reaktion: [183, S. 3040]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₁₇ H ₁₉ N O	C ₁₈ H ₁₇ N O ₂	
CAS-Nummer:	112068-01-6	160424-29-3	
ProdCom-Nr.:	20144239	21102070	
IUPAC-/Trivial-Namen:	(S)-α,α-Diphenylpyrrolidinemethanol	Diphenyl-5,6,7,7a-tetrahydropyrrolo[1,2-c]oxazol-3(1H)-on	
Molmasse, g/mol	253,33	279,324	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,157	
SCI-Finder Referenzen		12	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aminoalkohole, ihre Ether und Ester (ohne andere Sauerstofffunktionen); Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 128.511.329 Produziert: 137.895.194	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg	
Marktpreis, €/kg	2,59 [ProdCom] 15,35-76,74 [Alibaba]	33,29 [ProdCom]	

106. 4-Methyl-2-oxazolidinon			Quelle Reaktion: [187]
			
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₃ H ₇ N	C ₄ H ₇ N O ₂	
CAS-Nummer:	75-55-8	16112-59-7	
ProdCom-Nr.:	20144130	2102070	
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Methylaziridin	4-Methyl-2-oxazolidinon	
Molmasse, g/mol	57,0953	101,105	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,435	
SCI-Finder Referenzen		80	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	-	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- und Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg	
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom]	33,29 [ProdCom]	

107. 2-Oxazolidinon 			Quelle Reaktion: [187]
	Co-Reaktand	Produkt	
Summenformel:	C ₂ H ₅ N	C ₃ H ₅ N O ₂	
CAS-Nummer:	151-56-4	497-25-6	
ProdCom-Nr.:	20144130	2102070	
IUPAC-/Trivial-Namen:	Aziridin	2-Oxazolidinon	
Molmasse, g/mol	43,069	87,0795	
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,505	
SCI-Finder Referenzen		1580	
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	
Masse nach ECHA, kg	> 100.000	-	
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- und Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000	Cyclische Amide einschließlich Carbamate (ohne Ureine) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 14.150.946 Produziert: 19.712.172 kg	
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom]	33,29 [ProdCom]	

108. Ethylcarbamat 			Quelle Reaktion: [188]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₂ H ₆ O	NH ₃	C ₃ H ₇ N O ₂
CAS-Nummer:	64-17-5	7664-41-7	51-79-6
ProdCom-Nr.:	20147400 20147500 (vergällt)	20151075	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Ethanol	Ammoniak	Ethylcarbamat
Molmasse, g/mol	46,0674	17,0337	89,0953
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,493
SCI-Finder Referenzen			6646
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000- 100.000.000.000	10.000.000.000 – 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)		Ammoniak wasserfrei: Verkauft: 3.560.672.888 Produziert: 11.661.990.661	Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	0,63 €/l = 0,4977€/kg vergällt [ProdCom]	0,40 [ProdCom]	0,944 [ProdCom] 0,77-76,74 [Alibaba]

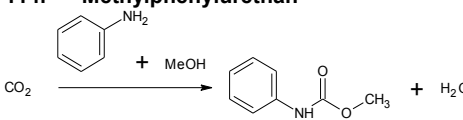
109. Methylcarbamat 			Quelle Reaktion: [188]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	CH ₃ OH	NH ₃	C ₂ H ₅ N O ₂
CAS-Nummer:	67-56-1	7664-41-7	598-55-0
ProdCom-Nr.:	24142210	20151075	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methanol	Ammoniak	Methylcarbamat
Molmasse, g/mol	32,0416	17,0337	75,069
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,586
SCI-Finder Referenzen			941
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000 – 100.000.000.000	10.000.000.000 – 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Methanol Verkauft: 1.258.889.660 kg (2010) Produziert: 1.801.465.730 kg (2010)	Ammoniak wasserfrei: Verkauft: 3.560.672.888 Produziert: 11.661.990.661	Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	0,1935 €/kg [ProdCom] (2010)	0,40 [ProdCom]	0,944 [ProdCom] 3,06-3,83 [Alibaba]

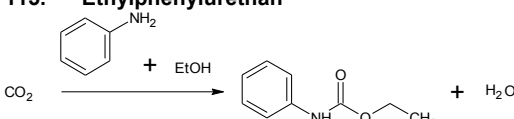
110. Butylcarbamat $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{Bu}-\text{OH} + \text{NH}_3} \text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Bu} + \text{H}_2\text{O}$			Quelle Reaktion: [188]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₀ O	NH ₃	C ₅ H ₁₁ N O ₂
CAS-Nummer:	71-36-3	7664-41-7	592-35-8
ProdCom-Nr.:	20146115	20151075	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Butanol	Ammoniak	Butylcarbamat
Molmasse, g/mol	74,12	17,0337	117,14
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,37
SCI-Finder Referenzen			322
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000.000 – 100.000.000.000	10.000.000.000 – 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Butanol (Butyraldehyd und normales Isomer): Verkauft: 153.507.914 Produziert: 660.444.614	Ammoniak wasserfrei: Verkauft: 3.560.672.888 Produziert: 11.661.990.661	Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	1,01 €/kg [ProdCom] (2010) 0,92-1,23 [Alibaba]	0,40 [ProdCom]	0,944 [ProdCom]

111. Phenylmethylcarbamatsäuremethylester $\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{MeOH}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$			Quelle Reaktion: [48]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₉ N	CH ₃ OH	C ₉ H ₁₁ N O ₂
CAS-Nummer:	100-46-9	67-56-1	5817-70-9
ProdCom-Nr.:	20144159	24142210	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzylamin	Methanol	Phenylmethylcarbamatsäuremethylester
Molmasse, g/mol	107,1511	32,0416	165,189
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,266
SCI-Finder Referenzen			142
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000 – 10.000.000	10.000.000.000 – 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 82.876.753 Produziert: 600.000.000	Methanol Verkauft: 1.258.889.660 kg (2010) Produziert: 1.801.465.730 kg (2010)	Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	2,83 [ProdCom] 0,77-7,69 [Alibaba]	0,19 €/kg [ProdCom] (2010)	0,944 [ProdCom]

112. Phenylethylcarbamatsäuremethylester <div> </div>			Quelle Reaktion: [48]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₉ N	C ₂ H ₆ O	C ₁₀ H ₁₃ N O ₂
CAS-Nummer:	100-46-9	64-17-5	2621-78-5
ProdCom-Nr.:	20144159	20147400 20147500 (vergällt)	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Benzylamin	Ethanol	Phenylethylcarbamat-säuremethylester
Molmasse, g/mol	107,1511	46,0674	179,21
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,245
SCI-Finder Referenzen			121
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000 – 10.000.000	10.000.000.000- 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Aromatische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 82.876.753 Produziert: 600.000.000		Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	2,83 [ProdCom] 0,77-7,69 [Alibaba]	0,63 €/l =0,4977€/kg vergällt [ProdCom]	0,944 [ProdCom]

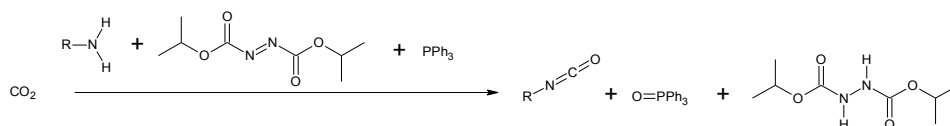
113. Ethyl N-(cyclohexylmethyl)carbamat <div> </div>			Quelle Reaktion: [48]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₁₅ N	C ₂ H ₆ O	C ₁₀ H ₁₉ N O ₂
CAS-Nummer:	3218-02-8	64-17-5	500912-98-1
ProdCom-Nr.:	20144130	20147400 20147500 (vergällt)	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Cyclohexanemethanamin	Ethanol	Ethyl-N-(cyclohexylmethyl)- carbamat
Molmasse, g/mol	113,1985	46,0674	185,260
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,237
SCI-Finder Referenzen			4
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	10.000.000.000- 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- oder Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000 Produziert: 115.000.000		Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom] 7,66-153,26 [Alibaba]	0,63 €/l =0,4977€/kg vergällt [ProdCom]	0,944 [ProdCom]

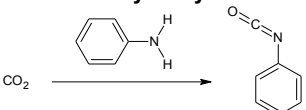
114. Methylphenylurethan 			Quelle Reaktion: [48]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₇ N	CH ₃ OH	C ₈ H ₉ N O ₂
CAS-Nummer:	62-53-3	67-56-1	2603-10-3
ProdCom-Nr.:	20144151	24142210	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Anilin	Methanol	Methylphenylurethan
Molmasse, g/mol	93,125	32,0416	151,16
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,29
SCI-Finder Referenzen			854
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000-10.000.000.000	10.000.000.000 – 100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Anilin und dessen Salze: Verkauft: 704.758.902 Produziert: 1.046.196.875	Methanol Verkauft: 1.258.889.660 kg (2010) Produziert: 1.801.465.730 kg (2010)	Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	1,04 [ProdCom]	0,19 €/kg [ProdCom] (2010)	0,944 [ProdCom]

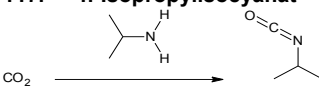
115. Ethylphenylurethan 			Quelle Reaktion: [48]
	Co-Reaktand (a)	Co-Reaktand (b)	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₇ N	C ₂ H ₆ O	C ₉ H ₁₁ N O ₂
CAS-Nummer:	62-53-3	64-17-5	101-99-5
ProdCom-Nr.:	20144151	20147400 20147500 (vergällt)	21102060
IUPAC-/Trivial-Namen:	Anilin	Ethanol	Ethylphenylurethan
Molmasse, g/mol	93,125	46,0674	165,188
kg _{CO2} /kg _{Produkt}			0,266
SCI-Finder Referenzen			1068
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000-10.000.000.000	10.000.000.000-100.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Anilin und dessen Salze: Verkauft: 704.758.902 Produziert: 1.046.196.875		Acyclische Amide (einschließlich acyclische Carbamate) und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 1.000.000.000 Produziert: 800.000.000
Marktpreis, €/kg	1,04 [ProdCom]	0,63 €/l = 0,4977€/kg vergällt [ProdCom]	0,944 [ProdCom]

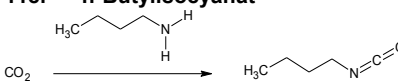
Isocyanate

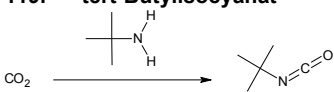
Raktion 116 bis 123 beziehen sich auf Folgende Reaktionsgleichung und nur der Rest R und das Produktmolekül werden in den einzelnen Tabellen aufgeführt.

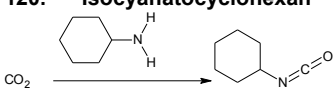


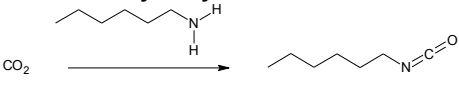
116. Phenylisocyanat 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₇ N	C ₇ H ₅ N O
CAS-Nummer:	62-53-3	103-71-9
ProdCom-Nr.:	20144151	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	Anilin	Phenylisocyanat
Molmasse, g/mol	93,125	119,12
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,369
SCI-Finder Referenzen		12293
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	1.000.000.000-10.000.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Anilin und dessen Salze: Verkauft: 704.758.902 Produziert: 1.046.196.875	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	1,04 [ProdCom]	1,65 [ProdCom] 0,76-7,65 [Alibaba]

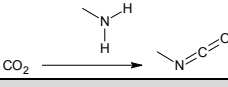
117. n-Isopropylisocyanat 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₃ H ₇ N	C ₄ H ₇ N O
CAS-Nummer:	75-31-0	1795-48-8
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	2-Propanamin	n-Isopropylisocyanat
Molmasse, g/mol	59,11	85,105
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,517
SCI-Finder Referenzen		1726
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	>10.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,13 [Alibaba]	1,65 [ProdCom] 0,76-7,58 [Alibaba]

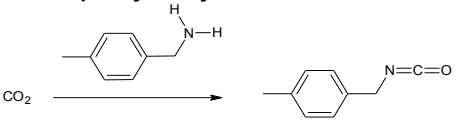
118. n-Butylisocyanat 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ N	C ₅ H ₉ N O
CAS-Nummer:	109-73-9	111-36-4
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Butanamin	n-Butyl isocyanate
Molmasse, g/mol	73,1369	99,13
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,4439
SCI-Finder Referenzen		2470
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 0,77-76,67 [Alibaba]	1,65 [ProdCom] 3,79-7,58 [Alibaba]

119. tert-Butylisocyanat 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₄ H ₁₁ N	C ₅ H ₉ N O
CAS-Nummer:	75-64-9	1609-86-5
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	tert-Butylamin	tert-Butylisocyanat
Molmasse, g/mol	73,1369	99,131
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,4439
SCI-Finder Referenzen		1575
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 4,0-8,0 [Alibaba]	1,65 [ProdCom]

120. Isocyanatocyclohexan 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₃ N	C ₇ H ₁₁ N O
CAS-Nummer:	108-91-8	3173-53-3
ProdCom-Nr.:	20144130	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	Cyclohexanamin	Isocyanatocyclohexan
Molmasse, g/mol	99,1727	125,167
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,351
SCI-Finder Referenzen		2582
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	10.000.000-100.000.000	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Alicyclische Mono- oder Polyamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 94.000.000 Produziert: 115.000.000	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	3,30 [ProdCom] 0,77-1,54 [Alibaba]	1,65 [ProdCom] 0,76-7,58 [Alibaba]

121. n-Hexylisocyanat 		Quelle Reaktion: [50]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₆ H ₁₅ N	C ₇ H ₁₃ N O
CAS-Nummer:	111-26-2	2525-62-4
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	1-Hexanamin	n-Hexylisocyanat
Molmasse, g/mol	101,89	127,18
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,346
SCI-Finder Referenzen		573
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom]	1,65 [ProdCom]

122. n-Hexylisocyanat 		Quelle Reaktion: [189]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C H ₅ N	C ₂ H ₅ N O
CAS-Nummer:	74-89-5	624-83-9
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	Methylamin	Isocyanatomethan
Molmasse, g/mol		31,0595
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		57,0537
SCI-Finder Referenzen		4043
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom]	1,65 [ProdCom]

123. p-Tolyl isocyanat 		Quelle Reaktion: [189]
	Co-Reaktand	Produkt
Summenformel:	C ₇ H ₉ N	C ₈ H ₇ N O
CAS-Nummer:	106-49-0	622-58-2
ProdCom-Nr.:	20144119	20144450
IUPAC-/Trivial-Namen:	4-Methylbenzenamin	Isocyanatomethan
Molmasse, g/mol	107,151	133,13
kg _{CO2} /kg _{Produkt}		0,3305
SCI-Finder Referenzen		1820
Technische Verfügbarkeit:	Ja	Ja
Masse nach ECHA, kg	-	-
Masse innerhalb der 27 EU-Staaten nach ProdCom, kg (2011)	Acyclische Monoamine und ihre Derivate; Salze dieser Erzeugnisse: Verkauft: 201.027.215 Produziert: 210.557.446	Isocyanate: Verkauft: 755.986.964 Produziert: 1.801.422.525
Marktpreis, €/kg	2,089 [ProdCom] 2,3-4,6 [Alibaba]	1,65 [ProdCom]

12.5 Daten für die Bewertung der Feinchemikalien

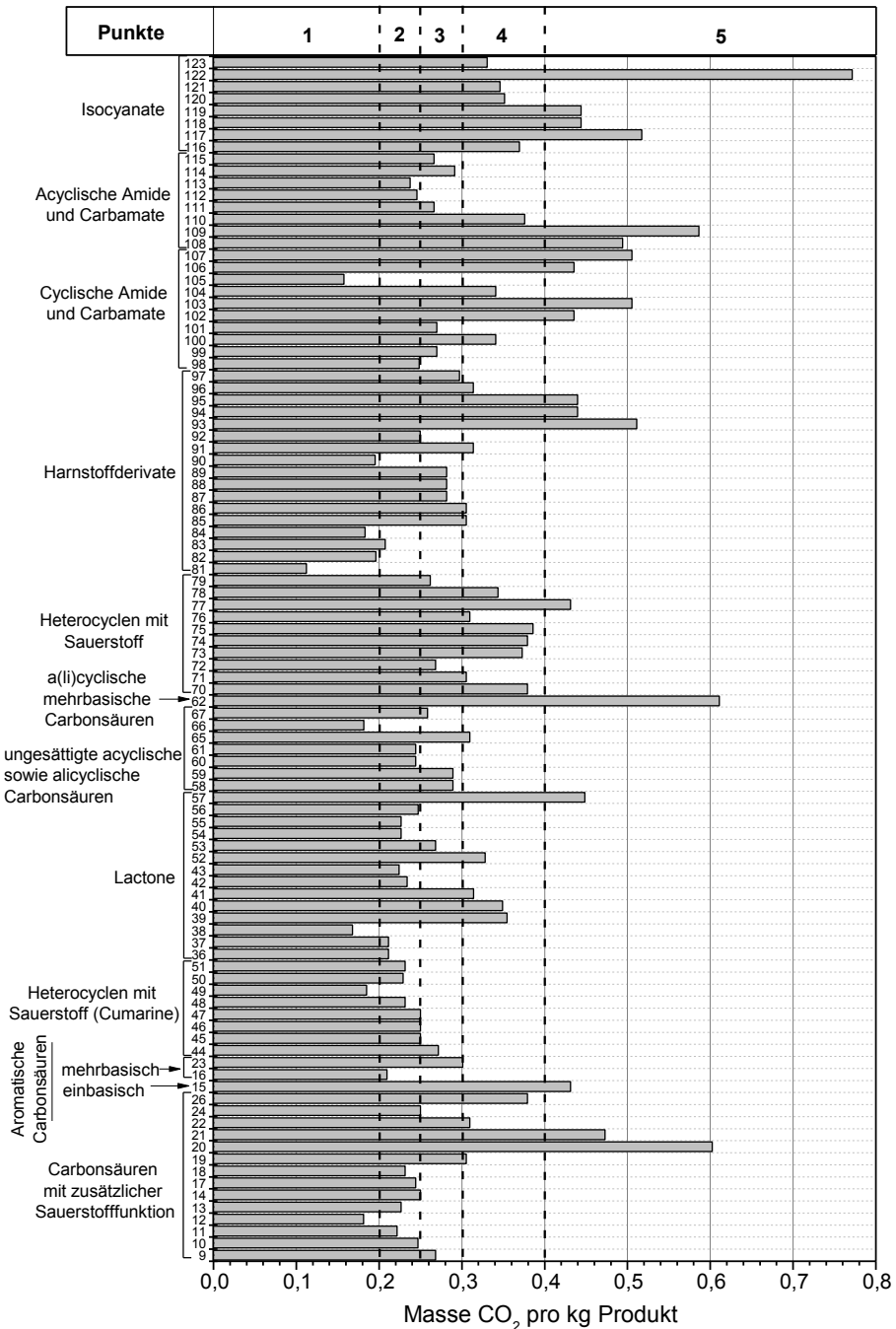


Abb. 64: Eingesetzte Masse an CO₂ zur Produktion eines Kilogramms des Produktes für 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.

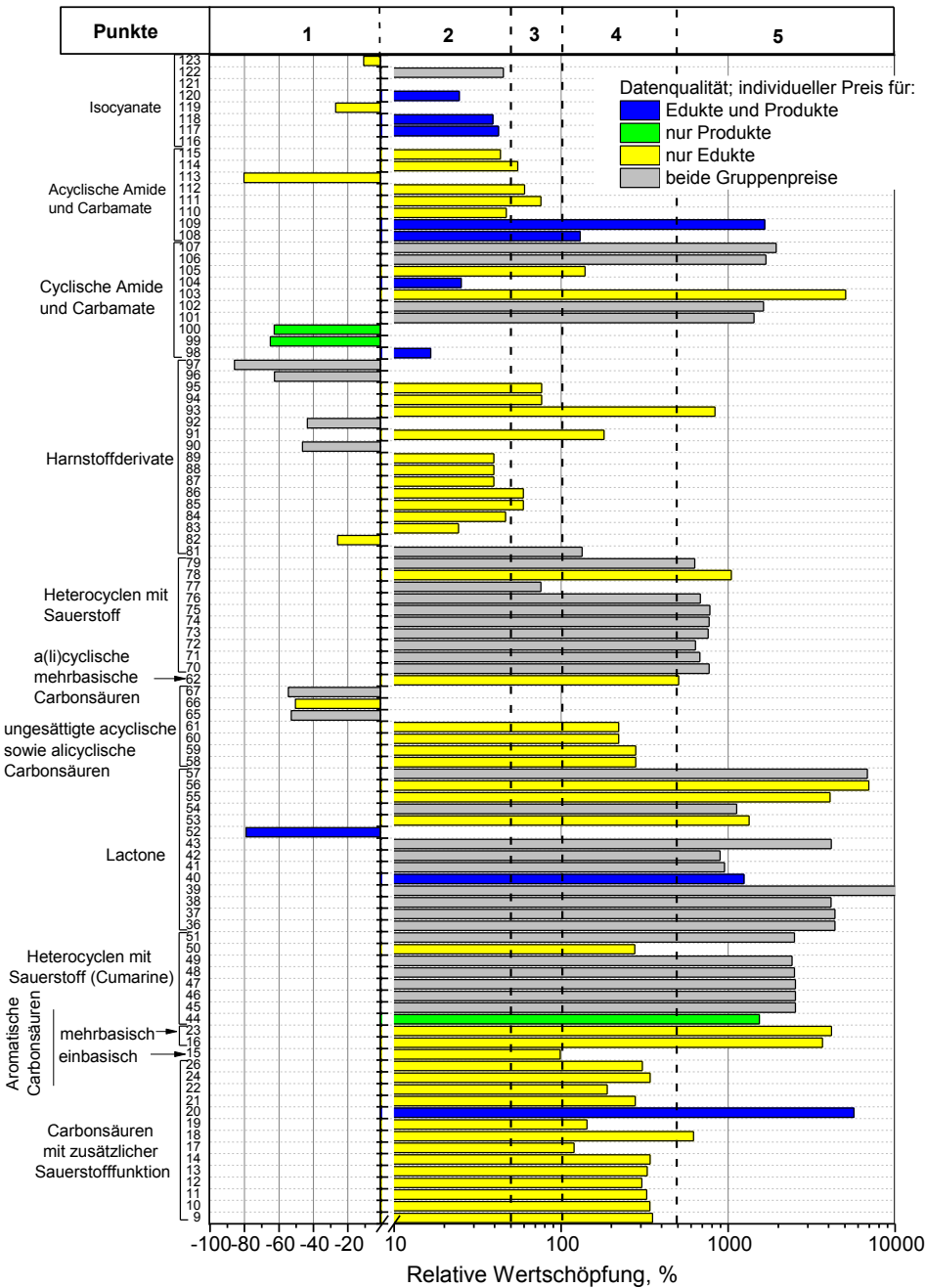


Abb. 65: Relative Wertschöpfung der 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.

I

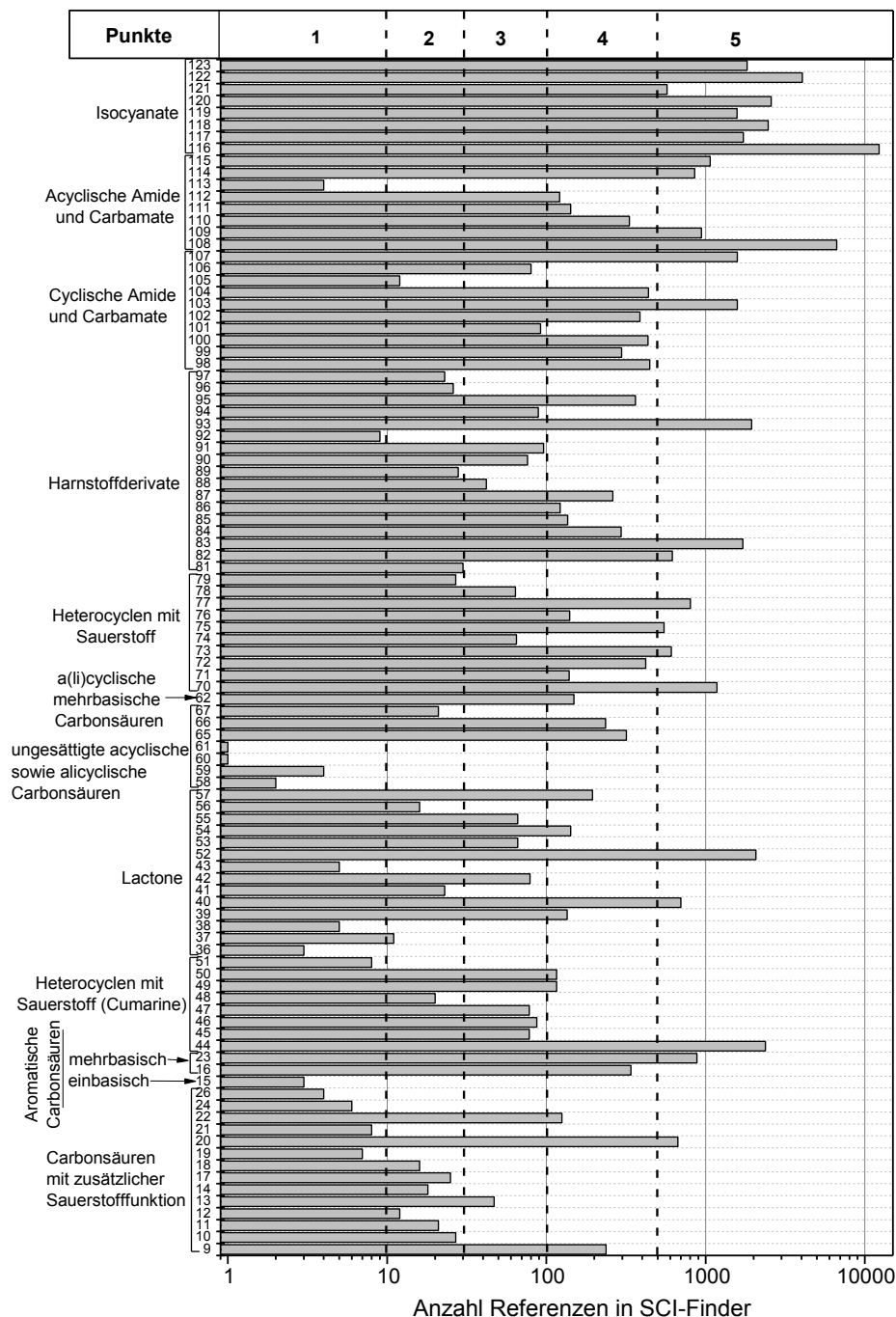


Abb. 66: Anzahl an Referenzen in SCI-Finder für 100 Feinchemikalien, aufgelistet in Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben.

Tab. 83: Ergebnisse der Prüfung der technischen Verfügbarkeit der 100 ausgewählten Feinchemikalien aus Anhang 12.4. Zur besseren Übersicht sind nur die Nummern, unter denen der entsprechende Stoff in Anhang 12.4 zu finden ist, angegeben sowie die ProdCom Nr. der Stoffgruppen aus

Tab. 32 in Kapitel 6.2, zu denen die Stoffe angehören.

Nr. Anhang	Technisch verfügbar	Nr. Anhang	Technisch verfügbar	Nr. Anhang	Technisch verfügbar
ProdCom Nr. 2014347		ProdCom Nr. 20143310		ProdCom Nr. 21102070	
9	ja	58	ja	98	ja
10	nein	59	ja	99	ja
11	ja	60	nein	100	ja
12	nein	61	nein	101	ja
13	nein	65	ja	102	ja
14	nein	66	ja	103	ja
17	ja	67	ja	104	ja
18	nein	ProdCom Nr. 20143383		105	ja
19	nein	62	ja	106	ja
20	ja	ProdCom Nr. 20145225		107	ja
21	nein	70	ja	ProdCom Nr. 21102060	
22	nein	71	ja	108	ja
24	nein	72	ja	109	ja
26	nein	73	ja	110	ja
ProdCom Nr. 20143440		74	ja	111	ja
15	nein	75	ja	112	ja
ProdCom Nr. 20143370		76	ja	113	ja
16	ja	77	ja	114	ja
23	ja	78	ja	115	ja
ProdCom Nr. 20145210		79	ja	ProdCom Nr. 20144450	
44	ja	ProdCom Nr. 20144310		116	ja
45	ja	81	nein	117	ja
46	nein	82	nein	118	ja
47	ja	83	ja	119	ja
48	nein	84	ja	120	ja
49	ja	85	ja	121	ja
50	ja	86	ja	122	ja
51	ja	87	ja	123	ja
ProdCom Nr. 21103110		88	nein		
36	ja	89	nein		
37	ja	90	nein		
38	nein	91	ja		
39	ja	92	ja		
40	ja	93	ja		
41	ja	94	ja		
42	ja	95	ja		
43	nein	96	ja		
52	ja	97	nein		
53	ja				
54	ja				
55	nein				
56	nein				
57	ja				

12.6 Auslegung und Simulation einer Kompressionskältemaschine

In der konventionellen Kälteerzeugung werden bei Temperaturen von bis zu -83 °C Kompressionskältemaschinen eingesetzt [59, S. 769]. In Abb. 67 sind das Schaltbild sowie die Zustandsänderungen des Kältemittels in einem $\ln p, h$ -Diagramm dargestellt. Der Verdichter saugt aus dem Verdampfer das gasförmige meist leicht überhitzte Kältemittel (*Zustand 1*) an und verdichtet es isentrop auf den Druck p_K , womit das Kältemittel *Zustand 2* bei einer höheren Enthalpie h_2 erreicht. Im Kondensator findet die Abkühlung des überhitzten Dampfes solange statt, bis dieser die Kondensationstemperatur T_K auf der Taulinie erreicht. Nach der vollständigen Kondensation findet eine Unterkühlung des Kondensats um etwa 5 bis 10 °C statt (*Zustand 3*). Über ein Drosselventil wird das flüssige Kältemittel auf den Verdampfungsdruck p_V gedrosselt und nimmt *Zustand 4* im Nassdampfgebiet an. Über den Verdampfer wird das Kältemittel unter Aufnahme der Wärme Q_0 vollständig verdampft und um etwa 3 bis 8 °C überhitzt [190, S. 581].

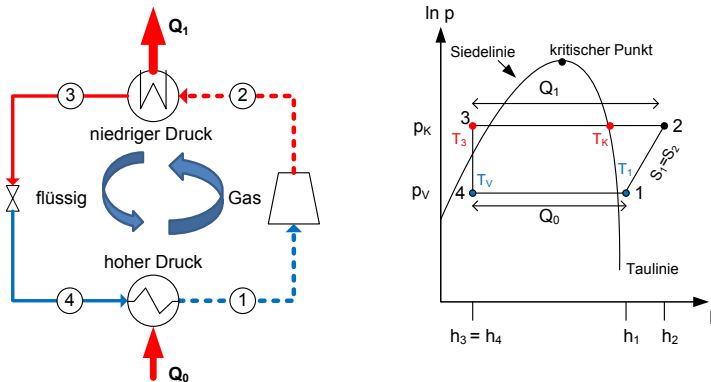


Abb. 67: Schaltbild einer Kompressionskältemaschine und schematische Darstellung der Zustände des Kältemittels im $\ln p, h$ -Diagramm.

Simulation des elektrischen Energiebedarfs des Kaltdampfprozesses

Zur Bestimmung des elektrischen Energiebedarfs einer Kompressionskältemaschine erfolgt deren Simulation in Aspen Plus. In Abb. 68 ist das Prozessfließbild mit Simulationsergebnissen für die Abfuhr von 1 kWh_{th} aus einem Kälteraum bei -20 °C über den Wärmetauscher *E-1002* dargestellt. Als Kältemittel wird 1,1,1,2-Tetrafluoroethan ($C_2H_2F_4$), das technisch auch als *R134a* bezeichnet wird, verwendet. Das gasförmige Kältemittel in *Leitung 1* wird über den Kompressor *C-1001* auf einen erhöhten Druck gebracht. Der benötigte Druck nach der Kompression entspricht dabei dem Dampfdruck p_K des Kältemittels bei einer Temperatur, die um 5 bis 10 °C höher liegt, als die Temperatur, mit dem das Kältemittel den Kondensator *E-1001* verlässt. Dies führt zu einer Unterkühlung des Kältemittels. Für die Auslegung des Kaltdampfprozesses in Aspen Plus

wird die Unterkühlung des Kältemittels auf den Mittelwert des Bereiches mit 7,5 °C festgelegt.

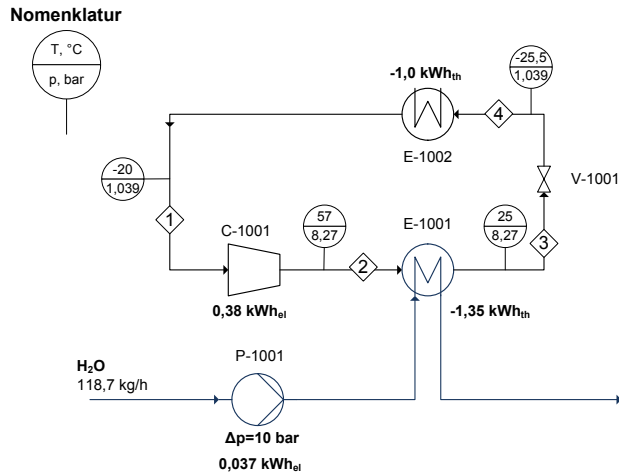


Abb. 68: Prozessfließbild einer Kompressionskältemaschine mit Simulationsergebnissen aus Aspen Plus beispielhaft für die Abfuhr von 1,0 kWh_{th} bei -20 °C mit dem Kältemittel R134 a.

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes p_s des Kältemittels kann über Gl. 105 [191, S. 32] berechnet oder aus dem Tabellenwerken [191, S. 105-134] [192] entnommen werden.

$$p_s(T) = e^{\left(\left(\frac{1}{1-\theta} [a_1 \cdot \theta + a_2 \cdot \theta^{3/2} + a_3 \cdot \theta^2 + a_4 \cdot \theta^4] \right) + \ln p_0 \right)} \quad \text{Gl. 105}$$

Mit: p_s = Sättigungsdampfdruck, MPa; p_0 = 4,056318 MPa; θ = $1 - (T/T_c)$;

T_c = kritische Temperatur des Kältemittels, für R123 a = 374,18 K,

a_1 = -7,7057291; a_2 = 2,418633; a_3 = -2,1848312; a_4 = -3,4530733

Nach dem Kondensator wird das flüssige Kühlmittel über die Drossel V-1001 entspannt. Ein kleiner Teil des Kühlmittels geht dabei in die Dampfphase über und führt zur Reduktion der Temperatur des Kühlmittels. Der Druck, auf den das Kältemittel entspannt wird, bestimmt dabei die erreichbare Temperatur und kann ebenfalls über Gl. 105 berechnet oder aus Tabellenwerken entnommen werden. Im Verdampfer E-1002 erfolgt anschließend die vollständige Verdampfung des Kältemittels, wodurch dem zu kühlenden Medium thermische Energie entzogen wird. Wie bereits beschrieben, wird das Kältemittel im Verdampfer üblicherweise um 3 bis 8 °C überhitzt.

Für die Auslegung des Kaltdampfprozesses in Aspen Plus wird die Überhitzung des Kältemittels im Verdampfer auf den Mittelwert des Bereiches mit 5,5 °C festgelegt. Hinzu kommt, dass die kleinste Temperaturdifferenz zwischen den Heiz- und Kühlmedium im

Verdampfer (Grädigkeit) definitionsgemäß in dieser Arbeit 5 °C betragen soll. Aus diesem Grund muss der Druck nach der Drossel beziehungsweise im Verdampfer dem Dampfdruck des Kältemittels, bei einer Temperatur die um 10,5°C geringer ist als die Temperatur die im Kälteraum erreicht werden soll, entsprechen. Nach der vollständigen Verdampfung des Kältemittels wird dieses wieder über den Verdichter *C-1001* komprimiert und durchläuft erneut den Prozesszyklus. Zur Berechnung des Strombedarfs für die Kühlwasserbereitstellung wird von Flusswasser ausgegangen, das mit einer Temperatur von 18 °C den Kondensator *E-1001* erreicht und um 10°C auf eine Austrittstemperatur von 28 °C aufgeheizt wird. Die Kühlwasserpumpe *P-1001* erhöht als festgelegten Wert den Druck des Wassers für den Transport und zur Überwindung um 10 bar. Die einzelnen Parameter für die Simulation der Kompressionskältemaschinen die in dieser Arbeit verwendet werden, sind in Tab. 84 zusammengefasst.

Tab. 84: Parameter für die Simulation einer Kompressionskältemaschinen in Aspen Plus.

Parameter	Modelle/Werte/Kältemittel
Thermodynamisches Modell der Simulation	REFPROP-Model for Refrigerants, Hydrocarbons and Natural Gas Systems
Kältemittel	R134 a, (C ₂ H ₂ F ₄)
Überhitzung des Dampfes	+5,5 °C
Unterkühlung der Flüssigkeit	-7,5 °C
Grädigkeit des Wärmetauschers <i>E-1002</i>	5 K
Isentroper Wirkungsgrad des Verdichters	76 %
Wirkungsgrad der Kühlwasserpumpe	80 %
Kühlwasser-Temperatur, Eingang/Ausgang	18/28 °C

Bei größeren Temperaturdifferenzen kann die spezifische Kälteleistung durch Modifikationen des Prozesses aus Abb. 68 verbessert werden. Dazu gehören beispielsweise:

1. Zwischenstufenkühlung bei der Verdichtung (lohnt sich bei einem Druckverhältnis von $p_K/p_V > 3-4$)
2. Zwischenentspannung des Kältemittelkondensats
3. Zwischenstufenkühlung des Mitteldruckkondensats durch Einspritzung von Kältemittel
4. Vollständige Zwischenkühlung bei der Mitteltemperatur
5. Kaskadenschaltung von zwei Kühlkreisläufen mit verschiedenen Kältemitteln
6. Kombination verschiedener Zwischenkühlverfahren

Genauere Informationen zu den Modifikationen können aus [59, S. 785] entnommen werden.

12.7 Zusatzinformationen zur Simulationssoftware Aspen Plus

12.7.1 Auswahl des thermodynamischen Modells

Bei der Berechnung von Stoffumwandlungs- und Trennprozessen sowie den physikalischen Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen, greift Aspen Plus auf eine Auswahl von thermodynamischen Modellen mit unterschiedlichen Zustandsgleichungen zurück. Die Wahl des zu verwendenden thermodynamischen Modells hängt dabei hauptsächlich von der Natur der verwendeten Stoffe und Stoffgemische sowie vom Druck, bei dem der Prozess simuliert wird, ab. Fragen, die bei der Auswahl eines geeigneten Modells geklärt werden müssen, sind:

- Sind polare Stoffe unter den Komponenten?
- Handelt es sich bei den Komponenten um reale oder pseudo Stoffe?
- Sind Elektrolyte unter den Komponenten?
- Ist der Druck höher oder niedriger als 10 bar?

In Abb. 69 sind vereinfacht, nur für die in dieser Arbeit verwendeten thermodynamischen Modelle, der Pfad und die zu klärenden Fragestellungen dargestellt. Genauere Informationen zu den verwendeten Modellen sind weiter unten zu finden.

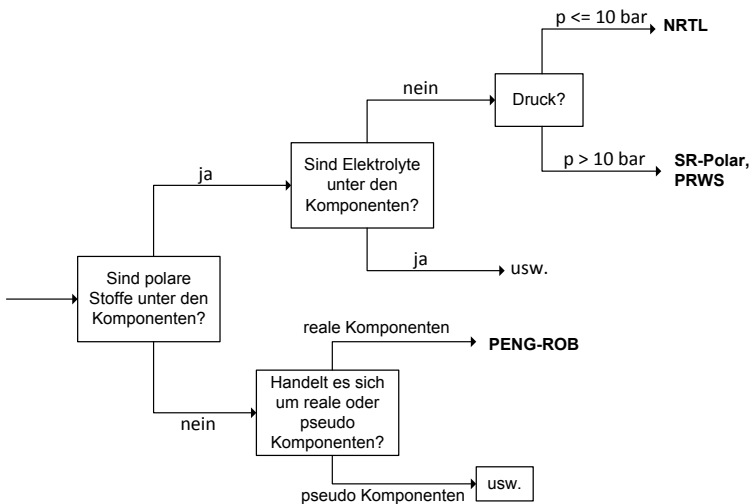


Abb. 69: Diagramm zur Auswahl des geeigneten thermodynamischen Modells. Angepasste vereinfachte Darstellung für die benötigten Informationen in dieser Arbeit nach [193, S. 7.10-7.12].

Non-Random Two-Liquid (NRTL)

Das NRTL-Modell kann Flüssig-Flüssig- und Dampf-Flüssig-Gleichgewichte von polaren Lösungen bis zu Lösungen mit starkem nicht idealem Verhalten beschreiben und wird in der Regel bis zu Drücken von 10 bar verwendet. Dazu greift das Modell auf eine Vielzahl von binären Parametern aus Literatur und der Regression von experimentellen Daten zurück, mit denen das nicht ideale Verhalten der Stoffgemische berücksichtigt wird [194, S. 2.47]. Binäre Parameter, die für gegebenen Stoffgemische nicht in der Datenbank enthalten sind, können automatisch aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten, die über die UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) Gruppenbeitragsmethode generiert werden, abgeschätzt werden [194, S. 2.48].

Peng-Robinson-Zustandsgleichung (Peng-Rob)

Die Peng-Robinson Zustandsgleichung ist eine kubische Zustandsgleichung, welche bei unpolaren und leicht polaren Stoffgemischen wie beispielsweise bei Kohlenwasserstoffen und leichten Gasen, wie Kohlendioxid und Wasserstoff, eingesetzt werden kann. Die Zustandsgleichung liefert über einen weiten Temperatur- und Druckbereich realistische Ergebnisse und ist auch in kritischen Bereichen beständig [194, S. 2.16].

Schwartzentruber-Renon (SR-Polar)

Die SR-Polar Modell ist eine von Schwartzentruber-Renon erweiterte Form der Redlich-Kwong-Soave-Zustandsgleichung (RKS), die ähnlich der Peng-Robinson-Zustandsgleichung ist. Das SR-Polar Modell kann sowohl für unpolare als auch für stark polare Stoffe in Kombination mit leichten Gasen und bei nicht idealen Mischungen angewandt werden. Ebenso eignet sich das Modell für Simulationen, die bei hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt werden [194, S. 2.37]. Die binären Parameter werden, falls diese nicht vorhanden sind, automatisch aus Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten, die über die UNIFAC (Universal Quasichemical Functional Group Activity Coefficients) Gruppenbeitragsmethode generiert werden, abgeschätzt [194, S. 2.48].

Peng-Robinson with Wong-Sander mixing rules (PRWS)

Das PRWS-Modell basiert auf einer Erweiterung der Peng-Robinson-Zustandsgleichung und kann für polare und unpolare Stoffe sowie deren Kombination mit leichten Gasen angewandt werden. Dabei liefert das Modell Ergebnisse mit nur geringen Abweichungen bis zu einem Druck von 150 bar [194, S. 2.23]. Die binären Parameter, die das nicht ideale Verhalten von Stoffgemischen berücksichtigen, können aus experimentellen Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichten durch Datenregression ermittelt werden.

12.7.2 Aspen Plus Daten-Regressions-System

Mit Hilfe des Aspen Plus Daten-Regressions-System [193, S. 31.1-31.30] können aus experimentellen Daten Parameter für die physikalischen Eigenschaften von Stoffen und Stoffgemischen bestimmt werden. Experimentelle Daten die dafür verwendet werden können, sind:

- Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte
- Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte
- Dichte
- Wärmekapazität
- Aktivitätskoeffizienten

Für das thermodynamische Modell PRWS, das in Kapitel 7.7 bei der Simulation der CO₂-basierten DME-Synthese verwendet wird, wurden die benötigten binären Parameter des Modells, die das nicht ideale Verhalten von Stoffgemischen im thermodynamischen Modell berücksichtigen, über das Aspen Plus Daten-Regressions-System bestimmt. Dazu wurden experimentelle Daten für Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewichte und Flüssigkeits-Flüssigkeits-Gleichgewichte aus der Literatur (siehe Tab. 85 bis Tab. 88) genutzt um binäre Parameter zwischen den Komponenten CO₂, DME, MeOH und H₂O zu bestimmen.

Tab. 85: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System CO₂ und DME [195].

System CO ₂ +DME (Dampf-Flüssigkeit)								
T= 25,0 °C			T= 35,5 °C			T= 47,0 °C		
p, bar	x _{CO2}	y _{CO2}	p, bar	x _{CO2}	y _{CO2}	p, bar	x _{CO2}	y _{CO2}
6	0	0	7,9	0	0	10,3	0	0
16,6	0,2597	0,6857	13	0,1023	0,4052	14,5	0,0708	0,2862
25,6	0,4546	0,8179	17,7	0,1954	0,5821	18,7	0,1412	0,4432
34,6	0,6164	0,8875	19,3	0,2272	0,5908	25,6	0,259	0,5992
41,2	0,7261	0,919	25,7	0,3443	0,7292	34,3	0,388	0,7106
49,8	0,8478	0,9542	31,1	0,4289	0,7874	40,4	0,4768	0,7651
			38,8	0,5491	0,8476	50,3	0,5932	0,8218
			45,8	0,6515	0,8791	55,9	0,6536	0,8476
			50,8	0,7154	0,8986	73,2	0,814	0,8886
			57,3	0,7939	0,9221	69,7	0,7869	0,8769
						64,1	0,7414	0,8684

Tab. 86: Flüssig (X^1) - Flüssig (X^2)-Gleichgewichtszusammensetzung in Abhängigkeit des Druckes für das System CO_2 und H_2O [196].

System DME + H_2O (Flüssigkeit-Flüssigkeit)											
T= 100,11 °C			T= 121,06 °C			T= 140,86 °C					
p, bar	X^1_{DME}	X^2_{DME}	p, bar	X^1_{DME}	X^2_{DME}	p, bar	X^1_{DME}	X^2_{DME}	p, bar	X^1_{DME}	X^2_{DME}
49,64	0,123	0,745	70,33	0,126	0,702	72,53	0,107	0,689	72,39	0,106	0,687
68,95	0,135	0,735	140,38	0,14	0,642	96,53	0,128	0,666	78,05	0,11	0,668
103,42	0,137	0,717	207,53	0,153	0,6	138,31	0,148	0,602	89,63	0,115	0,648
111,01	0,139	0,712	245,18	0,172	0,583	173,75	0,141	0,584	107,56	0,114	0,618
137,89	0,14	0,703	277,17	0,179	0,546	206,84	0,158	0,546	122,73	0,12	0,592
172,64	0,145	0,681	346,81	0,199	0,509	241,73	0,178	0,508	151,68	0,137	0,565
206,84	0,15	0,665	383,9	0,218	0,472	275,79	0,183	0,484	186,85	0,15	0,514
241,32	0,157	0,642	417,27	0,241	0,433	310,26	0,21	0,447	220,63	0,162	0,471
275,79	0,167	0,63	434,37	0,256	0,416	325,85	0,228	0,421	241,32	0,181	0,445
311,99	0,173	0,622	441,26	0,264	0,413	334,74	0,231	0,408	258,55	0,199	0,405
344,74	0,176	0,611	451	0,34	0,34	343,01	0,245	0,375	264,76	0,205	0,385
380,59	0,181	0,582							277,31	0,228	0,371
414,72	0,19	0,558							278,2	0,232	0,365
444,02	0,193	0,506							282,82	0,263	0,355
469,12	0,226	0,471									
482,63	0,242	0,457									
496,42	0,265	0,45									
506,42	0,296	0,391									

Tab. 87: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System CO_2 und MEOH [195].

System CO_2 + MEOH (Dampf-Flüssigkeit)								
T= 25,0 °C			T= 30,0 °C			T= 40,0 °C		
p, bar	x_{CO_2}	y_{CO_2}	p, bar	x_{CO_2}	y_{CO_2}	p, bar	x_{CO_2}	y_{CO_2}
13	0,0946	0,9824	12,4	0,0748	0,9756	1,59	0,0887	0,9779
26,8	0,2061	0,9873	30,8	0,2032	0,9871	28,8	0,1693	0,9871
43,5	0,3667	0,9902	30,7	0,1951	0,9875	41,4	0,2486	0,9889
51,3	0,4799	0,9901	44,8	0,3248	0,9896	53,8	0,3448	0,9894
54,2	0,5379	0,9895	54,8	0,4662	0,9888	63,4	0,4251	0,9883
54,4	0,5399	0,9897	55	0,4586	0,9893			
			55,1	0,4552	0,9896			

Tab. 88: Zusammensetzung der Flüssigkeits- (x) und der Dampfphase (y) in Abhängigkeit des Druckes für das System DME und MEOH [197].

System DME+MEOH (Dampf-Flüssigkeit)								
T= 20,0 °C			T= 60,0 °C			T= 100,0 °C		
p, bar	x _{DME}	y _{DME}	p, bar	x _{DME}	y _{DME}	p, bar	x _{DME}	y _{DME}
1,28	0,12	0,869	1,59	0,027	0,456	4,62	0,022	0,228
1,48	0,145	0,879	1,65	0,03	0,466	5,17	0,033	0,3
1,72	0,175	0,9	2,14	0,05	0,56	5,79	0,052	0,391
2,21	0,251	0,924	2,48	0,064	0,635	7,17	0,078	0,498
2,83	0,378	0,948	2,9	0,08	0,68	8,69	0,119	0,576
3,24	0,468	0,959	3,45	0,105	0,73	10,48	0,162	0,652
4,14	0,749	0,977	4,9	0,175	0,816	11,17	0,177	0,679
4,38	0,821	0,983	5,52	0,214	0,841	12,41	0,216	0,697
			6,27	0,262	0,856	13,93	0,261	0,74
			6,83	0,3	0,875	16,69	0,352	0,794
			7,79	0,367	0,882	18,2	0,402	0,812
			8,69	0,44	0,897	19,24	0,44	0,823
			9,93	0,56	0,918	20,75	0,506	0,835
			10,69	0,639	0,931	22,06	0,571	0,852
			11,65	0,732	0,943	23,51	0,632	0,87
			12,41	0,82	0,96	24,82	0,686	0,885
			12,82	0,874	0,966	26,2	0,762	0,9
			13,24	0,91	0,975	27,58	0,82	0,919
			13,44	0,932	0,981	29,79	0,906	0,953
						30,47	0,927	0,964

12.7.3 RadFrac-Modell in Aspen Plus

Das RadFrac-Modell [193, S. 10.14-10.26] kann auf alle Arten von mehrstufigen Dampf-Flüssigkeitstrennungen angewandt werden. Dieses Modell bietet die Möglichkeit der Größenbemessung und Auslegung von Kolonnenböden und Packungen. Dazu stehen einige der gebräuchlichsten Boden-Typen, Füllkörper und strukturierten Packungen in der Datenbank zur Verfügung. Beim RadFrac-Modell wird nicht wie beim Gleichgewichtsmodell angenommen, dass jeder Gas- oder Dampfstrom, der einen Kolonnenboden oder ein Packungssegment verlässt, im thermodynamischen Gleichgewicht mit der dort vorliegenden Flüssigkeit steht. Dieses Modell geht nur von einem Gleichgewichtszustand direkt an der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen aus und betrachtet die Phasentrennung als einen durch Wärme- und Stofftransport bestimmten Prozess. Die Geschwindigkeit des Stoff- und Wärmeaustausches wird dabei durch das Ausmaß bestimmt inwieweit die Phasen ferner von der Grenzfläche vom Gleichgewichtszustand entfernt sind. Dieser Ansatz liefert somit einen direkten Bezug zu den Kolonneneinbauten und dem Kolonnendesign.

12.8 Detaillierte Aufstellung der Bauteilkosten

In Tab. 89 bis Tab. 93 sind die Bauteilkosten C_{BM} und die Bauteilkosten des Grundzustandes C°_{BM} für die CO_2 -basierte Methanol-Synthese sowie für die konventionelle und CO_2 -basierte Dimethylether-Synthese aufgeführt. Die Berechnung der Bauteilkosten nach Gl. 55 (Kapitel 5) erfolgt auf folgenden allgemeinen Grundlagen:

a) k-Werte der Wärmetauscher

Als k -Wert für die Berechnung der Wärmetauscherfläche nach Gl. 57 wird in allen Fällen der obere Wert des angegebenen Wertebereichs aus Tab. 25 verwendet. Eine Ausnahme bildet der verwendete k -Wert für Rohrbündel-Kondensatoren, in denen nur ein Teil des zugeführten Gasstromes kondensiert. Für diesen Fall wird der untere k -Wert (300 W/K m^2) zur Berechnung der Fläche verwendet.

b) Materialfaktor und Bauteilkostenfaktor

Bei der Bestimmung des Materialfaktors F_M nach Tab. 22 und des Bauteilkostenfaktors nach Tab. 23 wird davon ausgegangen, dass die komplette chemische Anlage aus Edelstahl (Incoloy 800HT) gefertigt ist.

c) Druckfaktor

Der Berechnung des Druckfaktors F_P für Behälter und Kolonnen nach Gl. 53 liegen folgende Werte für den Schweißnahtfaktor E und die erlaubte Korrosion CA zugrunde:

	Bereich Literatur [81, S. 177]	Wert für Berechnung
Schweißnahtfaktor E	0,6 bis 1,0	0,8
Erlaubte Korrosion CA	3,15 bis 6,3 mm	4,725 mm

Für den maximalen Belastungsdruck S wurden folgende Werte aus der Literatur [81, S. 176] übernommen:

	Kohlenstoffstahl	Edelstahl
Belastungsdruck S	ASME SA515-Grad 55: 944 bar für $T < 350^\circ\text{C}$	Incoloy 800HT: 1150 bar für $T < 200^\circ\text{C}$ 1100 bar für $T < 550^\circ\text{C}$

d) Anschaffungskosten der Bauteile

Die Berechnung der Anschaffungskosten C°_P mittels Gl. 49 gilt nur für die in Tab. 20 angegebenen Wertebereiche für den Größenparameter Z . Bei der Berechnung wird berücksichtigt, dass die spezifischen Kosten pro Größenparameter Z mit steigender

Bauteilgröße abnehmen. Die Bauteile der CO₂-basierten Methanol-Synthese überschreiten in vielen Fällen aufgrund der hohen Anlagenkapazität den oberen Bereich des Größenparameters Z. Aus diesem Grund wird bei der Berechnung der Anschaffungskosten der Bauteile, bei denen der Größenparameter Z außerhalb der zulässigen oberen Grenze liegt, davon ausgegangen, dass keine weitere Regression der spezifischen Kosten mehr stattfindet und somit die genauen Kosten hochskaliert werden können.

e) Berechnung des Reaktorvolumens der CO₂-basierten Methanol-Synthese

Der isotherm betriebene Reaktor für die Methanol-Synthese (Tab. 89 und Tab. 90) besteht aus einem festen Katalysatorbett, welches zur Kühlung von Rohrbündeln, in denen Wasserdampf erzeugt wird, durchzogen ist. Die Größe des Reaktors ergibt sich daher aus dem benötigten Katalysator-Volumen und dem Volumen, das die Rohrbündel einnehmen. Die Berechnung des benötigten Katalysator-Volumens erfolgt nach Gl. 63, für einen Cu/ZnO/Al₂O₃-Katalysator mit einer Reaktorkapazität RK von 0,6 kg_{MeOH}/L_{Kat}·h nach Pontzen et al. [17]. Für die Berechnung des Volumens, das die Kühlung innerhalb des Reaktors einnimmt, wird zuerst über die benötigte Kühlleistung die Fläche der Röhren nach Gl. 57 berechnet. Über die Fläche wird anschließend das Volumen der Röhren für einen Rohraußendurchmesser von 1,91 cm berechnet. Der angesetzte Durchmesser des Rohres entspricht dem typischen Wert für nahtlose Röhren, die innerhalb von Röhrenwärmetauschern verbaut werden [81]. Da ein isotherm betriebener Reaktor mit intern verlaufenden Rohrbündeln nicht zum Repertoire aus Tab. 20 gehört, werden die Bauteilkosten C_{BM}° und C_{BM} des Reaktors durch Kombination der Kosten für einen vertikalen Behälter und einen Röhrenwärmetauscher ermittelt. Die Kosten für den Katalysator werden nicht mit berücksichtigt.

d) Reaktor der CO₂-basierten Dimethylether-Synthese

Bei der Berechnung der Bauteilkosten für den Reaktor der CO₂-basierten Dimethylether-Synthese (Tab. 92 und Tab. 93) wird analog wie bei der Berechnung des Reaktors CO₂-basierten Methanol-Synthese (Abschnitt e) vorgegangen. Bei der Ermittlung des Katalysator-Volumens wird von einem CuZr-Pd/HZSM-5-Katalysator mit einer Reaktorkapazität RK von 0,579 kg_{DME}/L_{Kat}·h [150] ausgegangen.

e) Reaktor der konventionellen Dimethylether-Synthese

Die Reaktion der konventionellen Dimethylether-Synthese wird in einem adiabatisch betriebenen Reaktor durchgeführt. Der Durchmesser und die Länge des Reaktors (Tab. 91) wird mit 0,72 und 7,2 m in [81, S. Anhang B, S. 66] für die erforderliche Kapazität von 143,28 Tonnen Dimethylether pro Tag angegeben.

f) Behälter bei der CO₂-basierten Methanol-Synthese

Bei der Ermittlung der Bauteilkosten für den Behälter des Reaktors *R-1001* sowie den Behälter *V-1001* in Tab. 89 und Tab. 90 wird davon ausgegangen, dass die Behälter aus Kohlenstoffstahl bestehen und nur innen mit Edelstahl ausgekleidet sind. Durch den großen Durchmesser der Behälter sowie den herrschenden hohen Drücken liegt die Wandstärke der Behälter zwischen 14 bis 28 cm. Eine komplette Fertigung der Behälter aus Edelstahl scheint somit unrealistisch und in der Praxis nicht umsetzbar zu sein. Für die Berechnung der Bauteilkosten werden die Kosten für einen Behälter aus Edelstahl, ausgelegt für einen Druck von 1 bar, mit den Kosten für einen Behälter aus Kohlenstoffstahl für den vorliegenden Betriebsdruck addiert.

g) Kolonnenauslegung

Für die Auslegung von Rektifikationskolonnen wird das RadFrac-Modell aus Aspen Plus (Anhang 12.7.3) verwendet, das die Berechnung der Höhe und des Durchmessers der Kolonne ermöglicht. Bei der Simulation der Kolonnen wurde die Packung IMPT25 verwendet und zur Berechnung des Kolonnendurchmessers von einem Druckverlust von 2,5 mbar pro Meter Packungsmaterial ausgegangen.

Tab. 89: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die CO₂-basierte MeOH-Synthese bezogen auf Abb. 47 für Fall 8 aus Tab. 51 bei einer Produktionskapazität von 5000 Tonnen MeOH pro Tag.

Komponente	Beschreibung	p, bar	Z, Wert und Einheit	C° _{BM} Mio. Euro	C _{BM} Mio. Euro
Verdichter inklusive Motor					
C-1001	Radialverdichter	-	20549 kW	21,0	42,3
C-1002.1-4		-	26873 kW	20,63	40,24
C-1003		-	1780 kW	2,19	4,38
C-1004.1-4		-	1536 kW	1,51	2,9
Pumpen					
P-1001	Kreispumpe	23,2 +10	96,36 kW	0,0497	0,1025
P-1002		12	59 kW	0,0367	0,0570
Kühlwasser		10	78516 kW	3,012	4,58
Rohrbündelwärmetauscher					
	k-Wert, W/m²K	R/M			
E-1001	35	80/80	44142 m²	13,588	31,564
E-1002	70	80/1,9	33518 m²	10,318	21,86
EC-1002.1	70	3/5	4349 m²	1,34	2,52
EC-1002.2	70	9/5	4449 m²	1,37	2,58
EC-1002.3	70	27/5	4906 m²	1,51	2,94
E-1003	300	5/80	4135,6 m²	1,27	2,71
E-1004	1200	5/1	132,08 m²	0,1045	0,1968
EC-1004.1	70	3/5	1703 m²	0,52	0,99
EC-1004.2	70	9/5	245 m²	0,14	0,26
EC-1004.2	70	27/5	216 m²	0,13	0,25
E-1005	1200	1/1	337 m²	0,16	0,302
E-1008	1200	5/1	3057 m²	0,94	1,77
E-1009	1200	5/1	672 m²	0,237	0,448
E-1010	1200	5/1	373 m²	0,169	0,318
Rohrbündel-Kesselverdampfer					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
E-1006	1700	32,2/1	421 m²	1,65	3,16
E-1007	1700	1,9/1	1591 m²	6,23	11,74
Kolonne					
T-1001	H: 22,4; D: 9,6 m	1	1621 m³	4,966	13,79
	Packung (Edelstahl)		1621 m³	3,68	3,68
Vertikaler Behälter zur Gas-Flüssigkeits-Trennung					
		p, bar/D, m			
VC-1004.1	ohne Tropenabscheider	3/1,11	1,89 m³	0,0208	0,0419
VC-1004.2		9/0,82	0,788 m³	0,014	0,0353
VC-1004.3		27/0,60	0,032m³	0,0104	0,0379
V-1001¹	mit Tropenabscheider	80/3,47	51,51 m³	0,38	3,005
V-1002			9,47 m²	0,0132	0,0132
		1/1,24	2,56 m³	0,025	0,048
			1,22 m²	0,0023	0,0023
Reaktor					
R-1001	Vertikaler Behälter¹				
	H: 27,1; D: 5 m	80	(193+340) m³ = 533 m³	15,71	65,16
	Rohrbündel- wärmetauscher	R/M	40414 m² →193 m³	12,44	27,12
	K-Wert, 70 W/m²K	23,2/80			
Summe					
¹Kohlenstoffstahlmantel ausgekleidet mit Edelstahl				125,36	291,10

¹Kohlenstoffstahlmantel ausgekleidet mit Edelstahl

H = Höhe; D = Durchmesser; R = Rohrseite; M = Mantelseite

Tab. 90: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten der CO₂-basierten MeOH-Synthese bezogen auf Abb. 48 für Fall 8 aus Tab. 51 bei einer Produktionskapazität von 5000 Tonnen MeOH pro Tag.

Komponente	Beschreibung	p, bar	Z, Wert und Einheit	C° _{BM} Mio. Euro	C _{BM} Mio. Euro
Verdichter inklusive Motor					
C-1001	Radialverdichter	-	5397,94 kW	5,52	11,10
C-1002.1-4		-	23059,74 kW	17,70	34,53
C-1003		-	7499,54 kW	7,67	15,42
C-1004.1-4		-	787,84 kW	0,97	1,82
Pumpen					
P-1001	Kreispumpe	23,2 +10	68,33 kW	0,0399	0,0856
P-1002		1,9 +10	59,28 kW	0,0366	0,0568
Kühlwasser		10	9552,6 kW	3,66	5,57
Rohrbündelwärmetauscher					
	K-Wert, W/m ² K	R/M			
E-1001	35	40/40	180000 m ²	55,39	117,05
EC-1002.1	70	3/5	4906 m ²	1,34	2,52
EC-1002.2	70	9/5	4449 m ²	1,37	2,58
EC-1002.3	70	27/5	4906 m ²	1,51	2,94
E-1003	300	40/5	27368,8 m ²	8,42	16,81
E-1004	1200	1/5	1,18 m ²	0,0068	0,0129
EC-1004.1	70	3/5	999 m ²	0,31	0,58
EC-1004.2	70	9/5	143 m ²	0,11	0,20
EC-1004.2	70	27/5	128 m ²	0,10	0,20
E-1005	1200	1/1	337 m ²	0,1603	0,3018
E-1008	1200	5/1	3057 m ²	0,94	1,77
E-1009	1200	5/1	672 m ²	0,2377	0,447
E-10010	1200	5/1	373 m ²	0,169	0,3182
Rohrbündel-Kesselverdampfer					
	k-Wert, W/m ² K	R/M			
E-1006	1700	23/1	300 m ²	1,176	2,253
E-1007	1700	1,98//1	2116 m ²	8,29	15,61
Kolonne					
T-1001	H: 22,4, D: 1,29 m	1	1621 m ³	4,96	13,79
	Packung (Edelstahl)		1846 m ³	4,19	4,19
Vertikaler Behälter zur Gas-Flüssigkeits-Trennung					
		p, bar/D, m			
VC-1004.1	ohne Tropenabscheider	3/0,85	0,86 m ³	0,0146	0,0286
VC-1004.2		9/0,61	0,34 m ³	0,0102	0,0234
VC-1004.3		27/0,16	0,15 m ³	0,005	0,0157
V-1001 ¹	mit Tropenabscheider	40/6,1	275 m ³	1,68	12,39
			29,3 m ²	0,04	0,04
V-1002		1/0,95	1,194 m ³	0,017	0,033
			0,72 m ²	0,0018	0,0018
Reaktor					
R-1001	Vertikaler Behälter ¹ H: 24,3, D: 5 m	80	(137,5+340,2) m ³ =477,7 m ³	11,78	37,05
	Rohrbündel- wärmetauscher k-Wert, 70 W/m ² K	R/M 23,2/40	28809 m ² →137,5 m ³	8,86	18,26
Befuerter Erhitzer					
FB-1001	Dampferzeuger	Dampf: 1,9 bar	73721,7 kW	7,8	10,16
Summe					
¹ Kohlenstoffstahlmantel ausgekleidet mit Edelstahl				154,5	328,15

H = Höhe; D = Durchmesser; R = Rohrseite; M = Mantelseite

Tab. 91: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die konventionelle Dimethylether-Synthese bezogen auf Abb. 53. Die Bauteilkosten gelten für eine Produktionskapazität von 143,28 Tonnen Dimethylether pro Tag.

Kompo- nente	Beschreibung	p, bar	Z, Wert und Einheit	C° _{BM} Mio. Euro	C _{BM} Mio. Euro
Pumpen					
P-1001	Kreispumpe	15,5	9,39 kW	0,0152	0,0254
P-1002		15,5	1,24 kW	0,0098	0,0163
P-1003		11,7+10	5,19 kW	0,0126	0,0231
Kühlwasser		10	208,3 kW	0,0862	0,1279
Rohrbündelwärmetauscher					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
E-1002	35	15,5/15,5	119,51m ²	0,10	0,195
E-1003	70	5/15,5	253,1 m ²	0,139	0,264
E-1005	1200	5/10	38,87 m ²	0,072	0,136
E-1006	1200	5/10	10,016 m ²	0,061	0,116
E-1008	1200	5/7,5	7,97 m ²	0,061	0,115
E-1009	1200	5/7,5	14,63 m ²	0,062	0,117
Rohrbündel-Kesselverdampfer					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
E-1001	1700	11,7/15,5	28,54 m ²	0,1369	0,264
E-1004	1700	11,7/10	5,57 m ²	0,0782	0,149
E-1007	1700	11,7/7,5	45,21 m ²	0,1891	0,359
Kolonne					
T-1001	H: 10 m, D: 0,667 m	10	3,49 m ³	0,0293	0,0711
	Packung (Edelstahl)		3,49 m ³	0,0083	0,0083
T-1002	H: 7,3 m, D: 0,728 m	7,5	3,038 m ³	0,0271	0,0617
	Packung (Edelstahl)		3,038 m ³	0,0072	0,0072
Reaktor					
R-1001	Autoklave L: 7,2 m; D: 0,72	15,5	2,931 m ³	0,0607	0,243
Befeuerter Erhitzer					
FB-1001	Dampferzeuger	Dampf: 11,7 bar	5504 kW	1,73	2,25
Summe					
L = Länge; D = Durchmesser; R = Rohrseite; M = Mantelseite				2,88	4,55

Tab. 92: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten für die CO₂-basierte DME-Synthese bezogen auf Abb. 54 für Fall 1 aus Tab. 70 bei einer Produktionskapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag.

Komponente	Beschreibung	p, bar	Z, Wert und Einheit	C° _{BM} Mio. Euro	C _{BM} Mio. Euro
Verdichter inklusive Motor					
C-1002	Verdrängerverdichter	-	35,70 kW	0,0905	0,1658
C-1001	Radialverdichter	-	398,21 kW	0,588	1,082
C-1002.1-4		-	988,57 kW	1,128	2,139
C-1003-4		-	2506,27 kW	2,039	3,98
Pumpen					
P-1001	Kreispumpe	50	4,23 kW	0,0120	0,0279
P-1002		68 +10	4,64 kW	0,0123	0,0326
P-1003		7,9 +10	3,97 kW	0,0118	0,0205
Kühlwasser		10	425,92 kW	0,163	0,2423
Rohrbündelwärmetauscher					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
EC-1002.1	70	2,65/5	114,8 m²	0,0991	0,1866
EC-1002.2	70	7,07/5	116,87 m²	0,0997	0,1878
EC-1002.3	70	18,8/5	124,95 m²	0,1023	0,1959
E-1001	35	50/50	712,48 m²	0,2467	0,5357
E-1002	35	50/50	749,85 m²	0,2548	0,5533
E-1004	1200	5/1	29,51 m²	0,0683	0,1286
E-1005	300	5/50	405,70 m²	0,1770	0,3596
E-1006	70	50/5	807,49 m²	0,2672	0,5428
E-1010	1200	5/10	32,36 m²	0,0695	0,1311
E-1011	1200	5/10	6,04 m²	0,0370	0,0699
E-1012	300	0,4/50	1697,76 m²	0,4494	0,9057
E-1013	1200	5/8,27	197,62 m²	0,1237	0,2330
E-1014	35	50/1,82	1380,98 m²	0,3859	0,7797
E-1016	1200	5/7,9	1,72 m²	0,0106	0,0199
Rohrbündel-Kesselverdampfer					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
E-1003	1700	68/50	77,55 m²	0,303	0,6731
E-1008	1700	7,9/50	71,20 m²	0,279	0,5705
E-1009	1700	7,9/10	4,77 m²	0,0411	0,0778
E-1015	1700	68/50	3,39 m²	0,0292	0,0648
Kolonne					
T-1001	H: 11,48, D: 1,29 m	50	15,00 m³	0,0738	0,7446
	Packung (Edelstahl)		15,00 m³	0,0346	0,0346
T-1002	H: 14 m, D: 2,09 m	50	47,98 m³	0,177	2,615
	Packung (Edelstahl)		47,98 m³	0,109	0,109
T-1003	H: 13,5 m, D: 0,57 m	10	3,51 m³	0,029	0,0681
	Packung (Edelstahl)		3,51 m³	0,0083	0,0083
Reaktor					
R-1001	Vertikaler Behälter H: 15,3 m; D: 1,5 m	50	(16,75+10,31) m³ =27,1 m³	0,113	1,2509
	Rohrbündel- wärmetauscher K-Wert, 70 W/m²K	7,9/50	2116 m² →16,75 m³	0,805	1,64
Befuerter Erhitzer					
FB-1001	Dampferzeuger	Dampf: 68 bar	5504 kW	1,039	1,354
Summe					
H = Höhe; D = Durchmesser; R = Rohrseite; M = Mantelseite				9,47	21,73

Tab. 93: Bauteilkosten der einzelnen Komponenten der CO₂-basierten DME-Synthese bezogen auf Abb. 55 für Fall 4 aus Tab. 70 bei einer Produktionskapazität von 143,28 Tonnen DME pro Tag.

Komponente	Beschreibung	p, bar	Z, Wert und Einheit	C° _{BM} Mio. Euro	C _{BM} Mio. Euro
Verdichter inklusive Motor					
C-1002	Verdrängerverdichter	-	83,64 kW	0,218	0,0405
C-1002.1-4	Radialverdichter	-	856,68 kW	1,023	1,9315
C-1003-4		-	1730,29 kW	1,624	3,137
C-1005		-	564,5 kW	0,762	1,419
Pumpen					
P-1001	Kreispumpe	30	2,06 kW	0,0104	0,0210
P-1003		7,9 +10	2,97 kW	0,0111	0,0193
Kühlwasser		10	331,54 kW	0,1272	0,1886
Rohrbündelwärmetauscher					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
EC-1002.1	70	2,34/5	108,46 m²	0,0970	0,1827
EC-1002.2	70	5,47/5	110,57 m²	0,0977	0,1840
EC-1002.3	70	12,9/5	114,80 m²	0,0991	0,1877
E-1001	35	30/30	1458,7 m²	0,4016	0,8227
E-1002	35	30/30	832,49 m²	0,2725	0,5583
E-1004	1200	1/5	28,30 m²	0,0678	0,1277
E-1005	300	5/50	533,97 m²	0,2070	0,4052
E-1006	70	5/30	785,46 m²	0,2625	0,5139
E-1010	1200	5/10	29,90 m²	0,0685	0,1292
E-1011	1200	5/10	6,03 m²	0,037	0,0697
E-1012	300	0,4/50	1021,1 m²	0,3122	0,6056
E-1013	1200	5/8,27	109,43 m²	0,0973	0,1834
E-1014	35	30/1,35	390,97 m²	0,1735	0,3372
E-1016	1200	7,9/5	9,72 m²	0,059	0,1122
Rohrbündel-Kesselverdampfer					
	K-Wert, W/m²K	R/M			
E-1003	1700	43/30	46,92	0,1947	0,4072
E-1008	1700	7,9/30	8,909	0,0766	0,1509
E-1009	1700	7,9/10	14,69	0,1264	0,2394
E-1015	1700	43/30	3,59	0,0309	0,0646
Kolonne					
T-1001	H: 12,7 m, D: 1,39 m	30	19,27	0,0882	0,6189
	Packung (Edelstahl)			0,0434	0,0434
T-1002	H: 13,8 m, D: 1,04 m	30	11,89	0,0629	0,3460
	Packung (Edelstahl)			0,0275	0,0275
T-1003	H: 12,5 m, D: 0,59 m	10	3,417	0,029	0,0675
	Packung (Edelstahl)			0,0081	0,0081
Reaktor					
R-1001	Vertikaler Behälter H: 14,7 m; D: 1,5 m	30	(15,08+10,31) m³ =25,99 m³	0,11	0,79
	Rohrbündel- wärmetauscher	7,9/30	3285,13 m² →15,08 m³	0,761	1,5
	K-Wert, 70 W/m²K				
Summe					
H = Höhe; D = Durchmesser; R = Rohrseite; M = Mantelseite				7,58	15,44

Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energie und Klimaforschung (IEK-3: Elektrochemische Verfahrenstechnik) an der Forschungszentrum Jülich GmbH angefertigt worden. Am Zustandekommen und Gelingen dieser Arbeit sind einige Personen beteiligt, denen ich auf diesem Wege danken möchte.

Zuerst möchte ich mich bei meinem Institutsleiter, Betreuer und Doktorvater Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten für die Möglichkeit an dieser spannenden Thematik zu arbeiten sowie für seine exzellente Betreuung bedanken.

Frau Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Regina Palkovits des Lehrstuhls Lehrstuhl für Heterogene Katalyse und Technische Chemie der RWTH Aachen gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferats und dem Interesse an meinem Thema.

Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Dr. rer. pol. habil. Michael Lauster vom Fraunhofer-Institut für Naturwissenschaftlich-Technische Trendanalysen INT danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr.-Ing. Thomas Grube (Gruppenleiter der Verfahrens- und Systemanalyse) sowie an Herrn Dr.-Ing. Sebastian Schiebahn. Beide hatten stets ein offenes Ohr für mich und unterstützten mich sowohl fachlich als auch menschlich.

Den Kollegen und ehemaligen Kollegen der VSA gilt mein Dank für zahlreiche fachliche sowie private Diskussionen. Sie alle haben stets zum guten und produktiven Arbeitsklima beigetragen. Neben den bereits erwähnten Kollegen sind Dr. rer. nat. Ernst Riensche, Jewgeni Nazarko, Dr.-Ing. Li Zaho, Dr.-Ing. Denise Krieg, Sebastian Luhr, Vanessa Tietze, Martin Robinius und Bhunesh Kumar aufzuführen. Ebenso danke ich meiner langjährigen Fahrgemeinschaft für die spannenden fachlichen und persönlichen Diskussionen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Denise und meiner Familie, die mich stets vollstens unterstützt haben. Dieser Rückhalt hat mir die Kraft gegeben auch schwierige Phasen zu überstehen.

Band / Volume 255

Glass-Ceramic Sealant Reinforcement for High-Temperature Applications

B. Cela Greven (2015), xi, 119 pp

ISBN: 978-3-95806-042-5

Band / Volume 256

Entwicklung planarer $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ -Membranmodule zur Sauerstoffabtrennung und Analyse ihres Transportverhaltens

P. Niehoff (2015), VIII, 134 pp

ISBN: 978-3-95806-044-9

Band / Volume 257

Extension of the Reactor Dynamics Code MGT-3D for Pebble-bed and Block-type High-Temperature-Reactors

D. Shi (2015), x, 162 pp

ISBN: 978-3-95806-045-6

Band / Volume 258

Failure Analysis of Thin Film Solar Modules using Lock-in Thermography

M. Siegloch (2015), XIII, 131 pp

ISBN: 978-3-95806-047-0

Band / Volume 259

Relation between growth rate, material quality, and device grade condition for intrinsic microcrystalline silicon:

From layer investigation to the application to thin-film tandem solar cells

S. Michard (2015), vi, 184 pp

ISBN: 978-3-95806-048-7

Band / Volume 260

Quantitative analysis of spatially resolved electroluminescence of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and a-Si:H thin-film solar cells and modules

T. Tran (2015), iii, 161 pp

ISBN: 978-3-95806-050-0

Band / Volume 261

Influence of the surface composition and morphology on the reflectivity of diagnostic mirrors in a fusion reactor

M. Matveeva (2015), 158 pp

ISBN: 978-3-95806-051-7

Band / Volume 262

Very High Cycle Fatigue Behavior of Riblet Structured High Strength Aluminum Alloy Thin Sheets

S. Stille (2015), XII, 123 pp

ISBN: 978-3-95806-054-8

Band / Volume 263

**The role of soil heterogeneity on field scale evapotranspiration:
3D integrative modelling and upscaling of root water uptake**

K. Huber (2015), xii, 128 pp

ISBN: 978-3-95806-057-9

Band / Volume 264

**Strontium-Diffusion in Cer-Gadolinium-Oxid
als Degradationsmechanismus der Festoxid-Brennstoffzelle**

T. Mandt (2015), iii, 160 pp

ISBN: 978-3-95806-058-6

Band / Volume 265

**Cluster analysis of European surface ozone observations
for evaluation of MACC reanalysis data**

O. Lyapina (2015), 187 pp

ISBN: 978-3-95806-060-9

Band / Volume 266

**Real-time quantification of oxygen isotope exchange between carbon
dioxide and leaf/soil water in terrestrial ecosystems with laser-based
spectroscopy**

L. Gangi (2015), XX, 156 pp

ISBN: 978-3-95806-061-6

Band / Volume 267

**Secondary Uranium Phases of Spent Nuclear Fuel
– CoXnite, USiO_4 , and Studtite, $\text{UO}_4\text{H}_2\text{O}$ – Synthesis, Characterization,
and Investigations Regarding Phase Stability**

S. Labs (2015), 153, xlii pp

ISBN: 978-3-95806-063-0

Band / Volume 268

**Chemische, verfahrenstechnische und ökonomische Bewertung von
Kohlendioxid als Rohstoff in der chemischen Industrie**

A. Otto (2015), viii, 272 pp

ISBN: 978-3-95806-064-7

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>

Um zukünftig die Ziele der Reduktion von CO₂-Emissionen zu erreichen, erfordert es eine Kombination zahlreicher Maßnahmen. Unter anderem beinhalten diese die Steigerung von Wirkungsgraden, den Ausbau von erneuerbaren Energien sowie die Abtrennung von Kohlendioxid aus Rauchgasen von fossilen Kraftwerksprozessen und Industrieprozessen mit anschließender geologischer Speicherung. Die Speicherung von Kohlendioxid ist jedoch mit zusätzlichen Kosten und einem zusätzlichen Energieaufwand verbunden sowie in Deutschland gesetzlich limitiert und gesellschaftlich umstritten. Alternativ kann das abgetrennte CO₂ auch als Rohstoff in der chemischen Industrie eingesetzt werden, sodass die Nachteile der geologischen Speicherung umgangen werden und gleichzeitig die chemische Industrie unabhängiger von fossilen Rohstoffen als Kohlenstoffquelle werden kann. Inhalt dieses Buches ist es, aus den in der Literatur zahlreich beschriebenen CO₂ Nutzungsreaktionen diejenigen zu identifizieren, die das Potential aufweisen, zur Reduktion von CO₂ Emissionen beizutragen sowie die Wirtschaftlichkeit der großtechnischen Umsetzung zu ermitteln. Der Fokus liegt dabei auf der chemischen Umsetzung von CO₂ zu organischen Produkten, durch die konventionell hergestellte Verbindungen substituiert werden können.

Autor:

Alexander Otto studierte an der Universität zu Köln Chemie mit Schwerpunkt Technische Chemie. Von 2011 bis 2014 beschäftigte er sich am Institut für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) im Forschungszentrum Jülich mit der Analyse und Bewertung von CO₂-Nutzungsreaktionen zur Synthese von Chemikalien. Der Inhalt dieses Buches wurde von der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (RWTH Aachen) als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigt.

Institut:

Die Forschungsaufgaben des Instituts für Energie- und Klimaforschung – Elektrochemische Verfahrenstechnik (IEK-3) sind auf die Realisierung von Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen sowie von entsprechenden Stacks oder Systemen für stationäre oder mobile Anwendungen ausgerichtet. Ferner umfassen die verfahrens- und systemtechnischen Entwicklungen die Bereitstellung von Apparaten zur Brenngaserzeugung. Darüber hinaus zielt das IEK-3 auf die Bereitstellung von Anlagen zur großtechnischen Erzeugung von Wasserstoff mittels Elektrolyseuren mit Polymerelektrolytmembranen ab. Für eine tiefgehende Aufklärung von Strukturen und deren Wirkung sowie von energetischen Prozessketten werden die Arbeiten von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen sowie systemanalytischen Studien der Energieverfahrenstechnik begleitet.